ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



184. BAND HEFT 3 JUNI 1939

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

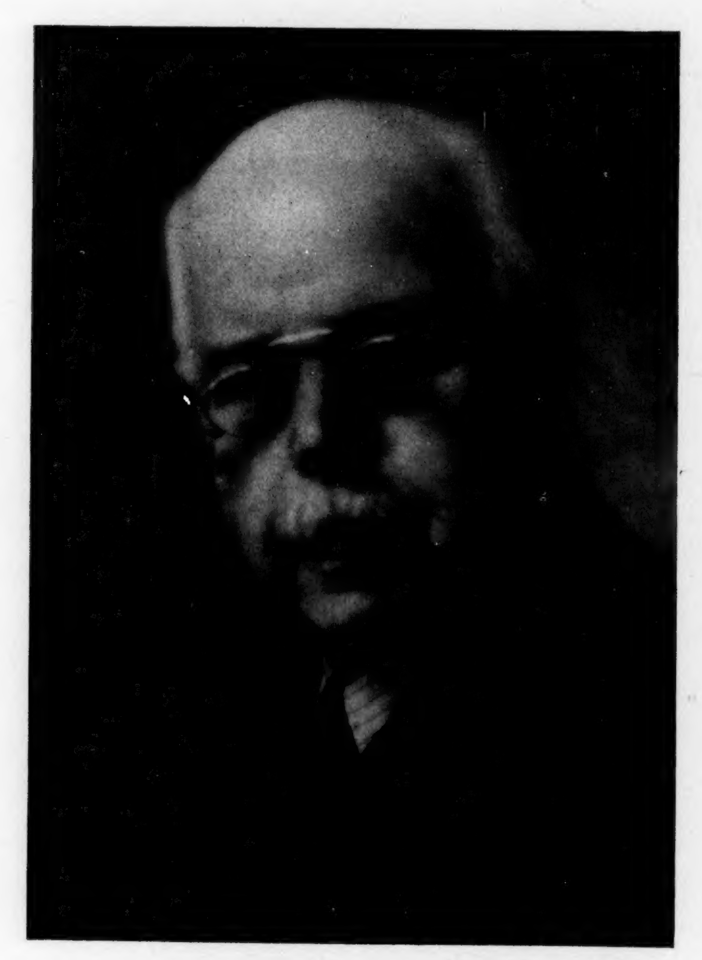
Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

G. Spacu und *E. Popper*, Über Atomrefraktion des Schwefels aus anorganischen Verbindungen (Refraktometrische Bestimmungen). (Eingegangen am 6. 6. 39.)

Werner Kern, Der osmotische Druck wässeriger Lösungen polyvalenter Säuren und ihrer Salze mit ein- und zweiwertigen Basen. 219. Mitteilung über makro-molekulare Verbindungen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 6. 39.)

K. Hess und *Laszlo A. Suranyi*, Messungen des osmotischen Druckes durch isotherme Destillation. Die Konzentrationsabhängigkeit bei einigen einfachen organischen Substanzen in Wasser. (Eingegangen am 9. 6. 36.)

Ernst Jenckel, Zur Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Schmelzen. (Eingegangen am 10. 6. 39.)



Fotograf Berndt, Berlin W 35

W. Nernst.

Ihrem Altmeister

WALTER NERNST

huldigt die physikalische Chemie

zum

fünfundsiebzigsten Geburtstage

und zugleich zum

fünfzigjährigen Jubiläum

seiner

Osmotischen Theorie

der galvanischen Stromerzeugung

Untersuchungen über die Viscosität wässeriger Lösungen starker Elektrolyte. V[1]).

Über die Viscosität wässeriger Lösungen von Nitraten der Ceriterden zur Bestimmung deren Basizität[2])[3]).

Von

Hans Tollert.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 4. 39.)

Es wird die kinematische Viscosität, die Dichte und die dynamische Viscosität der Ceriterdennitratlösungen für sich sowie in Mischung mit Salpetersäure, ferner die der Cerisulfatlösung für sich und in Mischung mit Schwefelsäure bis zu 1 norm. Konzentration (und darüber) bei 20° C bestimmt. Bei den Nitratlösungen wird ein Viscositätseffekt (V.E.) festgestellt, der darin beruht, daß unterhalb einer bestimmten Konzentration die Viscosität der Mischungslösung kleiner wird als die der reinen Erdennitratlösung. Dieser V.E. wird auf die Änderung der Hydrolyse der Ceritnitratlösung durch die Salpetersäure zurückgeführt. Mit Hilfe des von Tollert früher eingeführten Begriffes der spezifischen Ionenviscosität $\dot{\eta}_{sp}$ wird die Zurückdrängung der Hydrolyse berechnet, indem $\dot{\eta}_{sp}$ des Erdennitrations einmal aus der reinen Lösung und dann aus dem Lösungsgemisch berechnet wurde. Da die Zurückdrängung der Hydrolyse ein Maß für die Basizität der Seltenen Erden ist, wird sie mit dem Reduktionspotential, das von Noddack und Mitarbeitern bestimmt wurde, verglichen, wobei eine gute Übereinstimmung festgestellt wurde.

1. Einleitung.

Über die Zähigkeiten wässeriger Lösungen von Salzen der Ceriterden liegen bis jetzt nur wenige Einzelmessungen[4]) vor, die sich auf sehr verdünnte Lösungen beschränken. Da es von Interesse war, Zähigkeitsisothermen von Elektrolytlösungen mit dreiwertigen Kationen systematisch zu untersuchen, wurden die Zähigkeitsisothermen der Nitrate der Ceriterden in einem Konzentrationsgebiet von 0·004 bis 1·0 norm. (und zum Teil darüber) bei 20° C bestimmt. Zur Ermittlung der Hydrolyse war die Kenntnis der Zähigkeiten von Mischungslösungen erforderlich, die aus dem Salz und einer ge-

---

[1]) Mitteilung IV: Z. physik. Chem. (A) **184** (1939) 150. Mitteilung III: Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 383. [2]) Vergleiche das Ergebnis des Preisausschreibens der Auerforschungsstiftung, Angew. Chem. **51** (1938) 195. [3]) Vorgetragen auf der Reichsarbeitstagung der Deutschen Chemiker, Bayreuth 1938. [4]) W. Cox, M. und I. H. Wolfenden, Proc. Roy. Soc. London (A) **145** (1934) 475.

eigneten Säure bestanden. Da mit Ausnahme des $Ce(SO_4)_2$ die Ceriterden als Nitrate vorlagen, wurde die Zähigkeit von Salpetersäure und Schwefelsäure, von Mischungen aus dem Salz und der entsprechenden Säure sowie von reinen Salzlösungen gemessen.

2. Die Reinheit der Erden.

Die Salze stammten — soweit sie rein erhältlich waren — aus dem Handel, nämlich $La(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$ und $Ce(SO_4)_2$. Die übrigen wurden von der Auergesellschaft, Berlin, überlassen[1]) bzw. von dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität, Berlin, ausgeliehen[2]). Da von einigen wertvollen Präparaten nur geringe Mengen (5 g) zur Verfügung standen, mußte mit der Zahl der Meßpunkte sparsam verfahren werden. Die Reinheit der Ausgangssalze wurde röntgenspektroskopisch von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt untersucht[2]). Das Ergebnis ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Die röntgenspektroskopisch ermittelte Reinheit der Ausgangssalze.

Salz	Verunreinigung in Gew.-% an Metall
1. $La(NO_3)_3$	frei von Verunreinigungen
2a. $Ce(NO_3)_3$	1% *La*
2b. $Ce(SO_4)_2$	frei von Verunreinigungen
3. $Pr(NO_3)_3$	7% *La*; 0·5% *Ce*; 0·5% *Nd*
4. $Nd(NO_3)_3$	8% *Pr*; 1% *Sm*
5. $Sm(NO_3)_3$	frei von Verunreinigungen

Wie man sieht, sind die Salze bis auf Praseodymnitrat und Neodymnitrat als hinreichend rein zu bezeichnen.

3. Die Messung der Viscosität.

Zur Herstellung der Stammlösungen wurden die Salze unter Berücksichtigung der Feuchtigkeit und der Vakuumkorrektur eingewogen. Die Säuren waren Handelsprodukte von höchstem Reinheitsgrad. Durch Verdünnen der Lösungen wurden die niederen Konzentrationen hergestellt, wobei die Lösungen durch Analyse bzw.

---

[1]) Ich möchte nicht verfehlen, der Auerforschungsstiftung auch an dieser Stelle für die Überlassung der Salze herzlich zu danken. [2]) Herrn Dozent Dr. habil. E. Schröer möchte ich auch an dieser Stelle für die Ausleihung der Präparate und der P.T.R. für die freundliche Ausführung der Analyse herzlich danken.

Tabelle 2. **Dichte d_4^{20}, kinematische Viscosität ν_γ und dynamische Viscosität η_γ von Salzen der Ceriterden bei 20·000 ± 0·005° C.**

Normale Konzentration			d_4^{20}	‰	ν_γ in cSt	‰	η_γ in cP	‰
Salz	Säure							
			$La(NO_3)_3$					
3·232	—	8 B	1·27680	± 0·04	1·4439	± 0·04	1·8436	± 0·08
1·268	—	10 B	1·121990	± 0·004	1·1276	± 0·08	1·2652	± 0·08
(1·000)	—	—	—		—		(1·2015)	
0·507	—	7 B	1·04830	± 0·05	1·0478	± 0·10	1·0984	± 0·15
0·1014	—	7 B	1·00839	± 0·05	1·0174	± 0·06	1·0259	± 0·11
(0·050)	—	—	—		—		(1·0185)	
0·0101	—	7 B	0·99908	± 0·04	1·0088	± 0·13	1·0079	± 0·17
0·0051	—	7 B	0·998585	± 0·004	1·0077	± 0·13	1·0063	± 0·13
			$La(NO_3)_3 + HNO_3$					
3·172	4·640	7 B	1·40448	± 0·04	1·8191	± 0·09	2·5549	± 0·13
1·586	2·297	6 B	1·20906	± 0·05	1·1932	± 0·13	1·4427	± 0·18
(1·000	1·449)	—	—		—		(1·2265)	
0·397	0·577	8 B	1·05286	± 0·05	1·0210	± 0·08	1·0750	± 0·13
0·0793	0·1145	7 B	1·00918	± 0·01	1·0103	± 0·07	1·0195	± 0·08
(0·010	0·014)	—	—		—		(1·0068)	
0·008	0·0111	7 B	0·99919	± 0·06	1·0070	± 0·07	1·0062	± 0·13
1·000	3·247	10 B	1·18951	± 0·04	1·1401	± 0·05	1·3561	± 0·09
0·100	0·322	10 B	1·01820	± 0·02	1·0059	± 0·06	1·0242	± 0·08
0·020	0·0644	8 B	1·00236	± 0·03	1·0067	± 0·08	1·0091	± 0·11
0·004	0·0128	10 B	0·99912	± 0·01	1·0066	± 0·08	1·0057	± 0·09
			$Ce(NO_3)_3$					
2·000	—	9 B	1·16988	± 0·03	1·1998	± 0·10	1·4036	± 0·13
1·000	—	7 B	1·08515	± 0·04	1·0842	± 0·10	1·1765	± 0·14
0·500	—	7 B	1·04216	± 0·04	1·0430	± 0·08	1·0870	± 0·12
0·100	—	7 B	1·00706	± 0·01	1·0151	± 0·08	1·0223	± 0·09
0·010	—	8 B	0·99903	± 0·02	1·0080	± 0·04	1·0078	± 0·06
0·002	—	10 B	0·99828	± 0·03	1·0074	± 0·07	1·0057	± 0·10
			$Ce(NO_3)_3 + HNO_3$					
2·000	2·320	8 B	1·23998	± 0·03	1·2613	± 0·06	1·5639	± 0·09
1·000	1·160	7 B	1·12189	± 0·05	1·0788	± 0·08	1·2103	± 0·13
0·500	0·580	10 B	1·06085	± 0·05	1·0305	± 0·06	1·0932	± 0·11
0·100	0·116	8 B	1·01080	± 0·03	1·0105	± 0·06	1·0214	± 0·09
0·010	0·0116	9 B	0·99955	± 0·04	1·0073	± 0·07	1·0068	± 0·11
0·005	0·0058	10 B	0·99883	± 0·01	1·0065	± 0·07	1·0053	± 0·08
			$Ce(SO_4)_2$					
(1·000)	—	—	—		—		(1·1957)	
0·9045	—	7 B	1·06210	± 0·06	1·0884	± 0·10	1·1760	± 0·16
0·1758	—	8 B	1·01101	± 0·02	1·0245	± 0·05	1·0358	± 0·07
0·0351	—	7 B	1·00089	± 0·04	1·0106	± 0·08	1·0110	± 0·12
(0·010)	—	—	—		—		(1·0071)	
0·0070	—	10 B	0·99886	± 0·01	1·0076	± 0·08	1·0065	± 0·09

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Normale Konzentration			d_4^{20} ‰	ν_γ in cSt ‰	η_γ in cP ‰
Salz	Säure				
			$Ce(SO_4)_2 + H_2SO_4$		
1·733	1·830	10 B	1·18270 ± 0·02	1·3736 ± 0·09	1·6245 ± 0·11
(1·000	1·056)	—	—	—	(1·3190)
(0·500	0·528)	—	—	—	(1·1500)
0·173	0·183	7 B	1·01692 ± 0·03	1·0345 ± 0·04	1·0520 ± 0·07
0·0173	0·0183	7 B	1·00022 ± 0·01	1·0105 ± 0·07	1·0107 ± 0·08
(0·0100	0·0106)	—	—	—	(1·0089)
0·0017	0·0018	7 B	0·99847 ± 0·01	1·0075 ± 0·08	1·0060 ± 0·09
			$Pr(NO_3)_3$		
1·00	—	10 B	1·09423 ± 0·01	1·0939 ± 0·04	1·1969 ± 0·05
0·10	—	7 B	1·00814 ± 0·02	1·0166 ± 0·06	1·0248 ± 0·08
0·02	—	8 B	1·00029 ± 0·01	1·0101 ± 0·03	1·0104 ± 0·04
(0·01)	—	—	—	—	(1·0082)
0·004	—	8 B	0·99865 ± 0·03	1·0078 ± 0·06	1·0064 ± 0·09
			$Pr(NO_3)_3 + HNO_3$		
1·00	1·081	7 B	1·12815 ± 0·01	1·0873 ± 0·07	1·2266 ± 0·08
0·10	0·108	10 B	1·01170 ± 0·01	1·0125 ± 0·04	1·0243 ± 0·05
0·02	0·022	7 B	1·00100 ± 0·01	1·0086 ± 0·06	1·0096 ± 0·06
(0·01	0·0108)	—	—	—	(1·0078)
0·004	0·0043	7 B	0·99880 ± 0·03	1·0078 ± 0·04	1·0066 ± 0·07
			$Nd(NO_3)_3$		
1·00	—	7 B	1·09515 ± 0·01	1·0947 ± 0·07	1·1988 ± 0·08
0·10	—	7 B	1·00820 ± 0·01	1·0170 ± 0·07	1·0253 ± 0·08
0·02	—	8 B	1·00031 ± 0·01	1·0094 ± 0·06	1·0097 ± 0·07
(0·01)	—	—	—	—	(1·0077)
0·004	—	7 B	0·99873 ± 0·03	1·0074 ± 0·13	1·0061 ± 0·16
			$Nd(NO_3)_3 + HNO_3$		
1·00	1·086	7 B	1·12998 ± 0·01	1·0887 ± 0·05	1·2302 ± 0·06
0·10	0·1084	7 B	1·01188 ± 0·02	1·0121 ± 0·07	1·0241 ± 0·09
0·02	0·0216	10 B	1·00105 ± 0·02	1·0083 ± 0·04	1·0094 ± 0·06
(0·01	0·0108)	—	—	—	(1·0072)
0·04	0·0043	9 B	0·99885 ± 0·02	1·0068 ± 0·05	1·0057 ± 0·07
			$Sm(NO_3)_3$		
1·080	—	8 B	1·09734 ± 0·02	1·0973 ± 0·07	1·2041 ± 0·09
(1·000)	—	—	—	—	(1·1880)
0·217	—	10 B	1·01846 ± 0·01	1·0248 ± 0·03	1·0437 ± 0·04
(0·100)	—	—	—	—	(1·0228)
0·0217	—	10 B	1·00035 ± 0·04	1·0095 ± 0·06	1·0099 ± 0·10
(0·010)	—	—	—	—	(1·0074)
0·0043	—	10 B	0·99873 ± 0·01	1·0073 ± 0·08	1·0060 ± 0·09

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Normale Konzentration Salz	Säure		d_4^{20} °/₀₀	ν_γ in cSt °/₀₀	η_γ in cP °/₀₀
			$Sm(NO_3)_3 + HNO_3$		
(1·000	1·227)	—	—	—	(1·2103)
0·843	1·035	8 B	1·11039 ± 0·06	1·0608 ± 0·06	1·1779 ± 0·12
0·170	0·206	10 B	1·02108 ± 0·01	1·0143 ± 0·09	1·0347 ± 0·10
(0·100	0·123)	—	—	—	(1·0224)
0·017	0·021	10 B	1·00058 ± 0·03	1·0075 ± 0·06	1·0081 ± 0·09
(0·010	0·0123)	—	—	—	(1·0067)
0·0034	0·004	9 B	0·99884 ± 0·03	1·0061 ± 0·07	1·0053 ± 0·10
			HNO_3		
—	5·806	7 B	1·18555 ± 0·08	1·1110 ± 0·12	1·3171 ± 0·20
—	2·900	7 B	1·09433 ± 0·02	1·0041 ± 0·08	1·0948 ± 0·19
—	1·450	7 B	1·04673 ± 0·02	0·9866 ± 0·06	1·0327 ± 0·08
—	(1·000)	—	—	—	(1·0216)
—	0·579	8 B	1·01762 ± 0·03	0·9968 ± 0·08	1·0143 ± 0·11
—	0·116	9 B	1·002118 ± 0·009	1·0043 ± 0·05	1·0064 ± 0·06
—	(0·100)	—	—	—	(1·0060)
—	0·0200	10 B	0·99903 ± 0·01	1·0064 ± 0·07	1·0054 ± 0·08
—	0·0115	7 B	0·998547 ± 0·001	1·0063 ± 0·04	1·0047 ± 0·04
—	(0·010)	—	—	—	(1·0048)
—	0·00574	7 B	0·998343 ± 0·003	1·0063 ± 0·06	1·0049 ± 0·06
			H_2SO_4		
—	1·962	7 B	1·05960 ± 0·02	1·1321 ± 0·05	1·1995 ± 0·07
—	(1·056)	—	—	—	(1·1066)
—	1·000	8 B	1·03012 ± 0·02	1·0696 ± 0·04	1·1018 ± 0·06
—	0·100	9 B	1·00147 ± 0·05	1·0146 ± 0·12	1·0161 ± 0·17
—	0·0100	10 B	0·99867 ± 0·03	1·0079 ± 0·05	1·0066 ± 0·08
—	0·0050	9 B	0·99845 ± 0·02	1·0074 ± 0·04	1·0058 ± 0·06

Titration kontrolliert wurden. Durch die Verdünnung der Mischungslösung mit Wasser wurde erreicht, daß das Verhältnis der Salzkonzentration zur Säurekonzentration innerhalb einer Meßreihe konstant blieb.

Die Zähigkeit wurde, wie in den früheren Mitteilungen eingehend beschrieben wurde, mit Hilfe eines UBBELOHDEschen Viscosimeters mit kugelförmig hängendem Niveau[1]) ermittelt, das sich in einem 10-Liter-Wasserthermostaten befand. Die Meßschwankungen der Auslaufzeit lagen zwischen ±0·02″ und 0·04″ bei einer Meßdauer von etwa 100″ bis etwa 120″. In der Tabelle 2 ist das

[1]) Dieses Viscosimeter erlaubt die Vernachlässigung der Oberflächenspannung. Vgl. die Monographie von L. UBBELOHDE, Zur Viscosimetrie. Berlin 1935.

gesamte Zahlenmaterial der Messungen bei 20° C zusammengestellt. In den ersten beiden Spalten stehen die Verbindung und deren Konzentration in Normalitäten, in der dritten steht die Zahl der Einzelmessungen[1]), in der vierten Spalte ist die Dichte, bezogen auf Wasser von 4° C, eingetragen mit Angabe der Fehlergrenze, in der fünften und sechsten Spalte sind die kinematische Viscosität ν_γ bzw. die dynamische Viscosität η_γ verzeichnet. Bei diesen beiden letzten Werten sind noch die mittleren Fehler des Mittelwertes angegeben. Die eingeklammerten Werte sind interpoliert. Wie üblich ist die kinematische Viscosität in cSt und die dynamische Viscosität in cP wiedergegeben.

4. Diskussion der Ergebnisse.

In den Fig. 1 bis 6 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Hierbei ist bemerkenswert, daß sich bei allen untersuchten Nitraten der Ceriterden ein Viscositätseffekt (V.E.) ergeben hat, der darin besteht, daß die Viscositätsisotherme der aus Salpetersäure und dem Nitrat bestehenden Mischungslösung die der reinen Salzlösung schneidet. Unterhalb dieses Schnittpunktes wird also die dynamische Zähigkeit einer Ceritnitratlösung durch Zusatz von Salpetersäure bestimmter Konzentration erniedrigt, wobei, wie am Lanthannitrat gezeigt wurde, diese Erniedrigung unabhängig von der Säurekonzentration innerhalb bestimmter Grenzen ist. In der Tabelle 3 sind diese Werte zusammengestellt[2]), man sieht, daß der Zunahme der Säurekonzentration um den Faktor 2·2 die Zunahme des η_γ^M-Wertes um 0·3‰ entspricht, ein Wert, der innerhalb der Fehlergrenze liegt.

Tabelle 3.

Verhältnis von $La(NO_3)_3 : HNO_3$	η_γ^M für die Mischungslösung, die an *La* 0·1 norm. ist
1 : 1·45	1·0239
1 : 3·23	1·0242

Über die Frage, welcher der beiden Komponenten die Viscositätserniedrigung in der Mischungslösung zuzuschreiben ist, läßt sich auf Grund eines umfangreichen Zahlenmaterials über die Abhängigkeit der Mischungsviscosität von denen der beiden Komponenten, das vom

[1]) Es bedeutet z. B. 10 B 10 Einzelbestimmungen. [2]) Die dynamische Viscosität der Mischungslösung sei mit η_γ^M, die der Erdenkomponente mit η_γ^E und die der Säurekomponente mit η_γ^S bezeichnet.

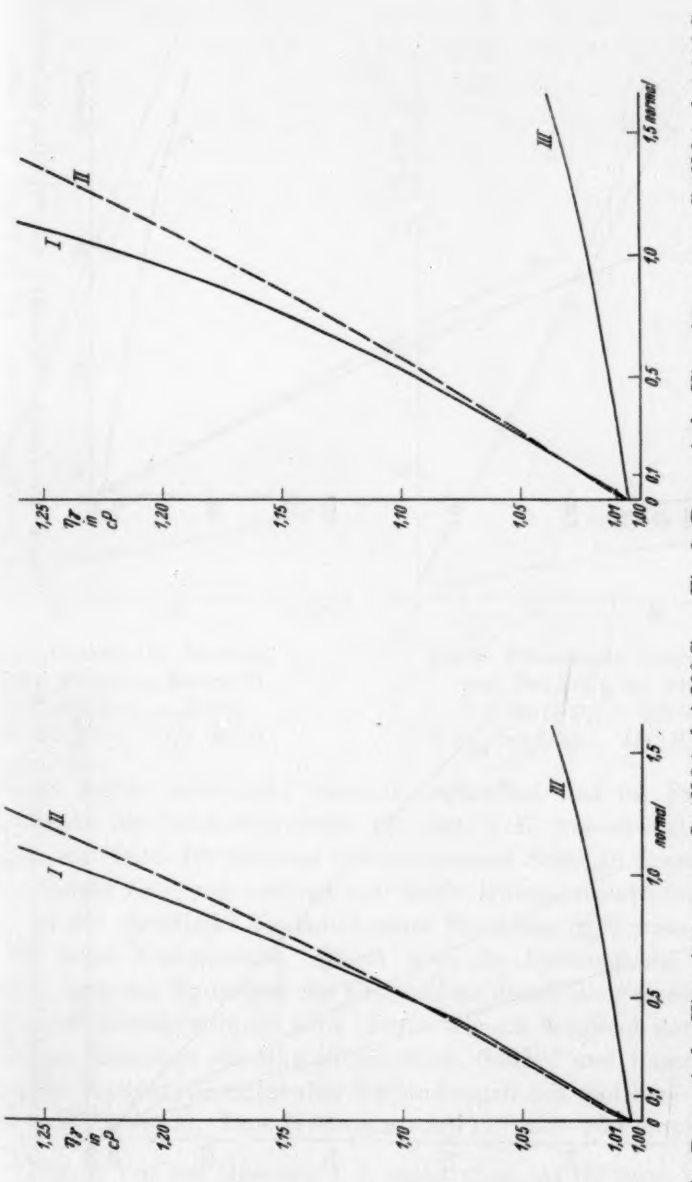


Fig. 1. Dynamische Viscosität η_γ von $La(NO_3)_3$ bei 20° C.
I $La(NO_3)_3 + HNO_3$. *II* $La(NO_3)_3$. *III* HNO_3.

Fig. 2. Dynamische Viscosität η_γ von $Ce(NO_3)_3$ bei 20° C.
I $Ce(NO_3)_3 + HNO_3$. *II* $Ce(NO_3)_3$. *III* HNO_3.

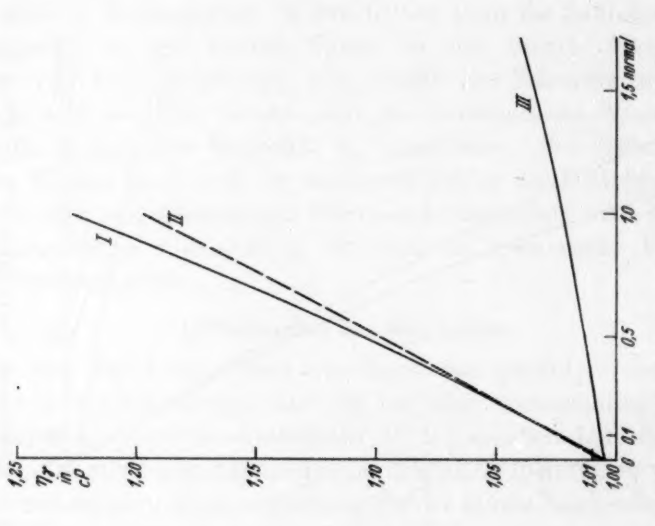


Fig. 4. Dynamische Viscosität η_γ von $Pr(NO_3)_3$ bei 20° C.
I $Pr(NO_3)_3 + HNO_3$. *II* $Pr(NO_3)_3$. *III* HNO_3.

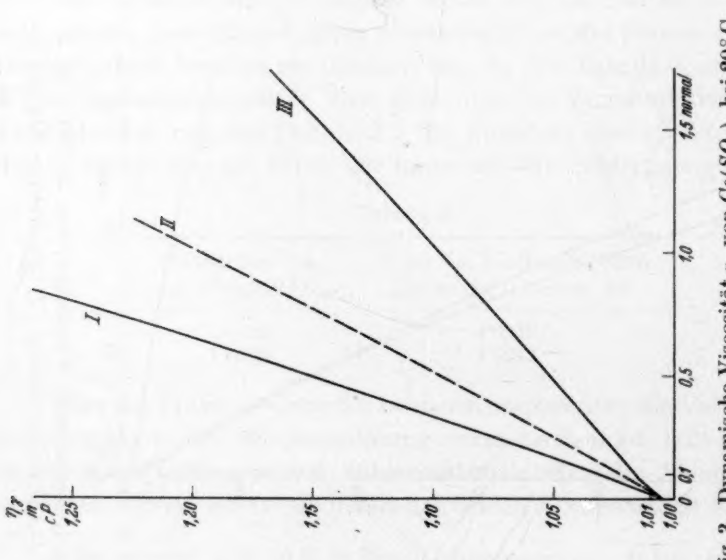


Fig. 3. Dynamische Viscosität η_γ von $Ce(SO_4)_2$ bei 20° C.
I $Ce(SO_4)_2 + H_2SO_4$. *II* $Ce(SO_4)_2$. *III* H_2SO_4.

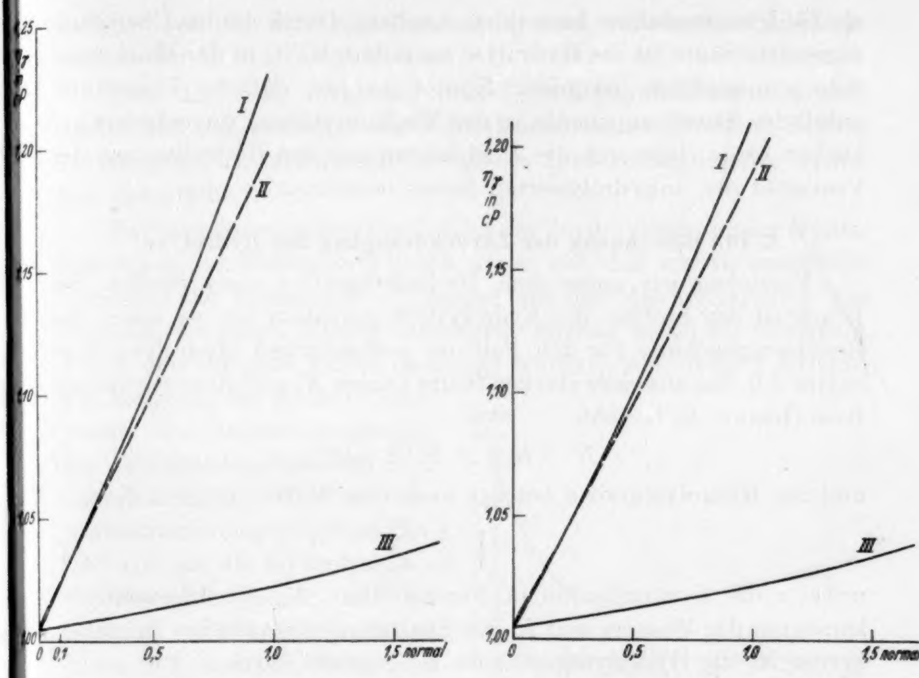


Fig. 5. Dynamische Viscosität η_γ von $Nd(NO_3)_3$ bei 20° C. I $Nd(NO_3)_3 + HNO_3$. II $Nd(NO_3)_3$. III HNO_3.

Fig. 6. Dynamische Viscosität η_γ von $Sm(NO_3)_3$ bei 20° C. I $Sm(NO_3)_3 + HNO_3$. II $Sm(NO_3)_3$. III HNO_3.

Verfasser früher untersucht wurde[1]), feststellen, daß im Falle der Ceritnitrate die Salzkomponente für den V.E. verantwortlich zu machen ist. Denn für Systeme positiv viscoser Salze, in denen keine hydrolytische Spaltung vorliegt und keine Komplexsalzbildung auftritt, ist die spezifische Viscosität einer Mischung η_{sp}^{M} [2]) stets größer als die jeder Komponente. Damit wird die Deutung am zwanglosesten, daß die Hydrolyse des Ceritnitrats durch die Salpetersäure weitgehend zurückgedrängt wird. Denn, wie ein Vergleich der Werte wässeriger Lösungen ein-einwertiger Salze, Säuren und Basen lehrt, haben die Hydroxyde unter den Verbindungen mit gleichem Kation die größte Viscosität. Eine Hydrolyse wird sich also sehr empfindlich

---

[1]) Vgl. H. Tollert, Mitteilung I, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 129.

[2]) Es gilt $\eta_{sp} = \frac{\eta_\gamma - \eta_0}{\eta_0}$. Hierbei ist der Anteil des Lösungsmittels eliminiert. Näheres siehe H. Tollert, Mitteilung I, loc. cit.

als Zähigkeitszunahme bemerkbar machen. Durch die im Überschuß zugesetzte Säure ist die Hydrolyse nach dem MWG in der Mischungslösung unmerklich geworden. Nimmt man an, daß der Viscositätsanteil der Säurekomponente in der Mischungslösung unverändert geblieben ist, so läßt sich die Zurückdrängung der Hydrolyse aus der Viscosität des unhydrolysierten Salzes berechnen.

5. Die Berechnung der Zurückdrängung der Hydrolyse.

Verstehen wir unter dem Hydrolysegrad a eines Stoffes den Bruchteil des Stoffes, der hydrolytisch gespalten ist, so lautet die Reaktionsgleichung für den Fall der mittelstarken Hydrolyse eines Salzes AB, das aus einer starken Säure (Anion A) und einer schwachen Base (Kation B) besteht,

$$B^+ + H_2O \rightleftarrows BOH + H^+ \tag{1}$$

und der Hydrolysegrad a beträgt nach dem MWG

$$a = \sqrt{\frac{1}{c} \cdot \frac{K_w}{K_b}}, \tag{2}$$

wobei c die Konzentration in Normalitäten, K_w die Dissoziationskonstante des Wassers und K_b die Spaltungskonstante des Salzes ist. Ferner ist die Hydrolysekonstante K_h gegeben durch

$$\frac{K_w}{K_b} = K_h. \tag{3}$$

Man sieht aus (2), daß a um so größer wird, je kleiner c und K_b ist, d. h. je schwächer die schwache Base wird. Für den Fall, daß in der Reihe der Ceriterden das Verhältnis von Salz : Säure angenähert konstant 1:1 ist[1]), wird der gleiche Betrag der Zurückdrängung der Hydrolyse bei um so höherer Salzkonzentration erreicht, je größer die Hydrolyse, d. h. je schwächer basisch die Erde ist.

Die Schnittpunkte der Isothermen von η_γ^M und η_γ^E stellen also in ihrer Konzentrationsabhängigkeit ein Maß für den Grad der Hydrolyse und damit in erster Näherung für die Basizität der Erden dar. In der Fig. 7 ist die Konzentrationsabhängigkeit der Schnittpunkte als Funktion der Ordnungszahl dargestellt. Wie man sieht, gibt diese Kurve in erster Näherung qualitativ richtig die Abnahme der Basizität mit wachsender Ordnungszahl wieder, mit Ausnahme des leichten Anstiegs am Ende. Darauf soll aber nicht näher eingegangen

---

[1]) Leider hat sich eine strenge Konstanz dieses Verhältnisses nicht einhalten lassen. Über die Korrektur wird weiter unten berichtet (vgl. S. 176).

werden, weil sich in dieser Darstellung noch verschiedene Lösungseffekte der Hydrolyse überlagern.

Daß der V.E. nicht bei dem Cerisulfatsystem auftritt, liegt daran, daß die Viscosität der Schwefelsäure einen größeren Beitrag zur Zähigkeit der Mischung liefert als der Zurückdrängung der Hydrolyse entspricht.

Zur viscosimetrischen Ermittlung der Zurückdrängung der Hydrolyse durch den Säurezusatz gehen wir so vor, daß wir die spezifische Viscosität der Erdenionen η_{sp}^{E} einmal aus der Mischungslösung und dann aus der reinen Lösung berechnen. Hierbei lassen wir wiederum, wie in den früheren Fällen dargelegt wurde[1]), alle übrigen Effekte, wie Änderung des Hydratationsgrades, des Assoziationsgrades, des Aktivitätskoeffizienten u. a. unberücksichtigt, da diese viscosimetrisch von geringerem Einfluß sind als die Hydrolyse.

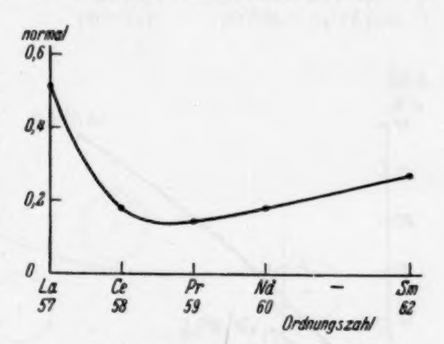


Fig. 7. Die Konzentrationsabhängigkeit des Viscositätseffektes als Funktion der Ordnungszahl.

Dies gilt jedoch nur bei mäßigen Salzkonzentrationen (etwa 0·1 norm.). Denn bei höheren Konzentrationen (etwa 1·0 norm.) ist die Hydrolyse so weit vermindert, daß die Wirkungen der Molekülassoziation sich erheblich bemerkbar machen. Deshalb rechnen wir bei 0·1 norm. Konzentration. Der Änderung der spezifischen Viscosität des Erdenions ist offenbar die Änderung der Hydrolyse proportional nach der Beziehung

$$\frac{a_1 - a_2}{a_1} \cdot 100 = \frac{\eta_{sp}^{E}\,\text{gef.} - \eta_{sp}^{E}\,\text{ber.}}{\eta_{sp}^{E}\,\text{gef.}} \cdot 100 = \Delta\eta_{sp}^{E} \text{ in } \%,$$

wobei a_1 bzw. a_2 die Hydrolysegrade ohne und mit Säurezusatz und η_{sp}^{E} gef.[2]) bzw. η_{sp}^{E} ber.[3]) den gefundenen bzw. berechneten Wert der spezifischen Viscosität des Erdenions bedeuten. In der Tabelle 4 sind die $\Delta\eta_{sp}^{E}$-Werte aller Lösungsgemische und in der Fig. 9 nur die des

[1]) Vgl. H. Tollert, Mitteilung I, loc. cit. [2]) η_{sp}^{E} gef. $= \eta_{sp}^{E} - 3\,\eta_{sp}^{NO_3}$. Über die Berechtigung des Faktors 3 könnte man verschiedener Auffassung sein. Wir glauben ihn aus stöchiometrischen Gründen einführen zu müssen. Auf die Folgerungen jedoch ist er ohne Einfluß. [3]) η_{sp}^{E} ber. $= \eta_{sp}^{M} - \eta_{sp}^{HNO_3} - 3\,\eta_{sp}^{NO_3}$.

Tabelle 4.
Änderung der Hydrolyse der Ceriterden in 0·1 norm. Konzentration.

Lösungsgemisch	Verhältnis Salz : Säure	$\dot{\eta}_{sp}^{E}$ gef. · 10^3	$\dot{\eta}_{sp}^{E}$ ber. · 10^3 aus der Mischung	$\Delta\dot{\eta}_{sp}^{E}$ in %
$La(NO_3)_3 + HNO_3$[1]	1:3·22	21·2	15·1	29·0
$La(NO_3)_3 + HNO_3$	1:1·45	30·5	25·6	16·0
$La(NO_3)_3 + HNO_3$	1:1·10[2]	—	—	12·2[2]
$Ce(NO_3)_3 + HNO_3$	1:1·16	26·9	24·2	10·0
$Ce(SO_4)_2 + H_2SO_4$[1]	1:1·06	17·4	15·8	9·0
$Pr(NO_3)_3 + HNO_3$	1:1·08	29·4	27·2	7·6
$Nd(NO_3)_3 + HNO_3$	1:1·08	29·9	27·1	9·3
$Sm(NO_3)_3 + HNO_3$	1:1·22	28·0	25·5	8·8
$Sm(NO_3)_3 + HNO_3$	1:1·10[2]	—	—	8·0[2]

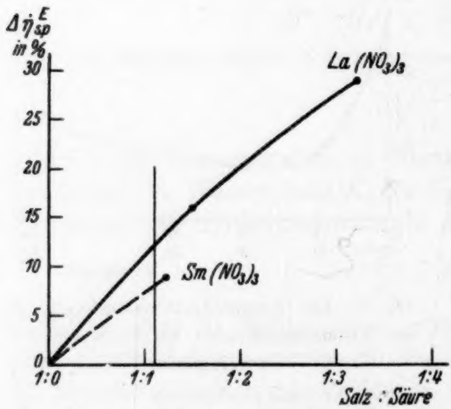


Fig. 8. Die Abhängigkeit der $\Delta\dot{\eta}_{sp}^{E}$-Werte von dem Mischungsverhältnis Salz : Säure.

konstanten Mischungsverhältnisses von Salz : Säure = 1 : 1·1 als Funktion der Ordnungszahl eingetragen. Für $La(NO_3)_3$ und $Sm(NO_3)_3$ wurden die $\Delta\dot{\eta}_{sp}^{E}$-Werte für dieses Verhältnis graphisch korrigiert, wobei die *Sm*-Kurve in ihrer Krümmung der *La*-Kurve angepaßt wurde (siehe Fig. 8).

Da die $\Delta\dot{\eta}_{sp}^{E}$-Werte ein Maß für die Änderung der Hydrolyse der Seltenen Erden darstellen, wie oben gezeigt wurde[3], müssen sie unter sonst gleichen Bedingungen auch ein Maß für die Basizität der Seltenen Erden sein. Zur Prüfung dieser Beziehung sind die $\Delta\dot{\eta}_{sp}^{E}$-Werte mit den von HOLLECK und NODDACK[4]) bzw. von NODDACK und BRUKL[5]) kürzlich ermittelten Reduktionspotentialen verglichen worden. Diese Reduktionspotentiale ε sind so bestimmt worden, daß Strontiumamalgam von bestimmtem Reduktionspotential auf wässerige kon-

[1]) Für die Ionen H^+, NO_3^- und SO_4^{2-} wurden folgende Werte verwendet:
$$\dot{\eta}_{sp}^{H^+} = 4{\cdot}7 \cdot 10^{-3},\quad \dot{\eta}_{sp}^{NO_3^-} = -3{\cdot}1 \cdot 10^{-3},\quad \dot{\eta}_{sp}^{SO_4^{2-}} = 2{\cdot}0 \cdot 10^{-3}.$$

[2]) Graphisch interpoliert. [3]) Siehe S. 175. [4]) L. HOLLECK und W. NODDACK, Angew. Chem. **50** (1937) 819. [5]) W. NODDACK und A. BRUKL, Angew. Chem. **50** (1937) 362.

zentrierte Erdensulfatlösungen einwirkte. Da NODDACK und Mitarbeiter die ε-Werte von der drei- zur zweiwertigen ($\varepsilon_{3\to 2}$) und von der zweiwertigen zur nullwertigen Stufe, d. h. zum amalgamierten Atom, bestimmt haben, beträgt das gesamte Reduktionspotential, das für uns als Vergleichswert dient,

$$\varepsilon_{3\to 0} = \varepsilon_{3\to 2} + 2 \cdot \varepsilon_{2\to 0};$$

wobei ($\varepsilon_{2\to 0}$) das Reduktionspotential von der zwei- zur nullwertigen Stufe bedeutet. In der Tabelle 5 sind die ε-Werte und die $\Delta\dot{\eta}_{sp}^{E}$-Werte

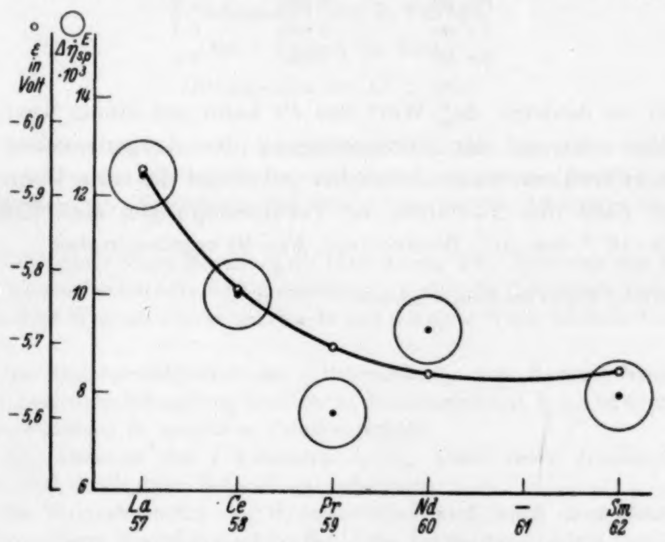


Fig. 9. Vergleich der ε-Werte mit den $\Delta\dot{\eta}_{sp}^{E}$-Werten (die Kreise der $\Delta\dot{\eta}_{sp}^{E}$-Werte geben die Fehlergrenze an).

zusammengestellt und in der Fig. 9 sind die Werte graphisch miteinander verglichen, wobei die Kurven normiert wurden. Aus der Fig. 9 ersieht man, daß die Übereinstimmung mit Ausnahme des *Pr*-Wertes der Viscosität innerhalb der Fehlergrenzen liegt, so daß man daraus folgern kann, daß die Beziehung zwischen Viscositätsänderung, Hydrolyseänderung, Basizität und Reduktionspotential für die Ceriterden richtig dargestellt ist[1]). Aus den normierten Kurven der Fig. 9 läßt sich für ε der Ausdruck ableiten

$$\varepsilon = -(0{\cdot}0625 \cdot 10^{3} \cdot \Delta\dot{\eta}_{sp}^{E} + 5{\cdot}25) \text{ Volt},$$

[1]) Ein ähnlicher paralleler Gang zwischen Basizität und Ionenradius ist von G. ENDRES, Z. anorg. allg. Chem. **205** (1932) 321, aufgefunden worden.

wobei zu berücksichtigen ist, daß in ε noch das Amalgamierungspotential enthalten ist und $\Delta\eta_{sp}^{E}$ eine dimensionslose Zahl ist.

Tabelle 5. Vergleich der Reduktionspotentiale ε mit den Änderungen der spezifischen Ionenviscosität $\Delta\eta_{sp}^{E}$ der Ceriterden.

Element	ε in Volt	$\Delta\eta_{sp}^{E} \cdot 10^{3}$
La 57	−5·935	12·2
Ce 58	−5·773	10·0
Pr 59	−5·696	7·6
Nd 60	−5·659	9·3
Sm 62	−5·661	8·0

Der zu niedrige $\Delta\eta_{sp}^{E}$-Wert des *Pr* kann auf einem Viscositätsmeßfehler oder auf der Verunreinigung des Ausgangssalzes (siehe Tabelle 1) beruhen, wahrscheinlicher jedoch ist die erste Vermutung, weil im Falle des *Nd*-Salzes die Verunreinigungen eine Erhöhung von $0{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$ des $\Delta\eta_{sp}^{E}$-Wertes (vgl. Fig. 9) ergeben haben.

Berlin, Kali-Forschungs-Anstalt.

Das ζ-Potential an der Grenzfläche fester Körper | Wasser in Beziehung zur inneren micellaren bzw. kristallinischen Struktur des ersteren.

I. Über die Veränderung des ζ-Potentials von Hydratcellulose bei ihrer unmittelbaren Umwandlung in natürliche Cellulose.

Von

K. Kanamaru und **T. Takada.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 2. 39.)

1. Es wurde an Hand von verschiedenen typischen Beispielen darauf hingewiesen, daß es eine sehr interessante Aufgabe ist, die näheren Beziehungen zwischen Micellar- bzw. Kristallbau und dem ζ-Potential des Adsorptivs zu untersuchen.

2. Es wurde in dieser Mitteilung die Veränderung des ζ-Potentials von Hydratcellulose bei ihrer unmittelbaren Umwandlung in natürliche Cellulose in Zusammenhang mit ihrer Hygroskopizität untersucht und auf diese Weise folgende Tatsachen gefunden:

a) Der Gleichgewichtswert des ζ-Potentials ζ_∞ von Hydratcellulose wird durch die Erhitzungsbehandlung derselben in Äthylenglykol, d. h. bei ihrer unmittelbaren Umwandlung in natürliche Cellulose erhöht.

b) Die Abnahme des ζ-Potentials $\zeta_0 - \zeta_\infty$ sowie deren Geschwindigkeit $-(d\zeta/dt)$ wird durch diese Behandlung verkleinert.

c) Die Hygroskopizität von Hydratcellulose wird durch diese Behandlung erniedrigt und zwar besonders stark bei der Probe, bei der der micellare Parallelitätsgrad sehr niedrig ist.

3. Vom Standpunkt der Theorie des einen der Verfasser (Kanamaru) über die Lyophilie der festen Phase wurde eine plausible Deutung für diese Befunde gegeben.

Einleitung.

Wie die Autoren früher erwähnt haben[1]), muß man annehmen, daß die Entstehung der elektrokinetischen Phänomene, also des ζ-Potentials, ihren Ursprung nicht nur, wie man in üblicher Weise annimmt, in der Ionendoppelschicht hat, die durch selektive Adsorption der Ionen des Gelösten oder durch Abdissoziieren des Grenzflächenmaterials in Wasser gebildet wird, sondern auch in der aus Dipolen bestehenden Doppelschicht, also in der Doppelschicht, die

---

[1]) K. Kanamaru und S. Ueno, Kolloid-Z. **79** (1937) 77. K. Kanamaru und T. Takada, Kolloid-Z. **86** (1939) 77.

gebildet wird, indem die in der flüssigen Phase vorhandenen Dipole — sei es das Gelöste oder das Lösungsmittel — durch das elektrische Feld der Ionen oder der Dipole auf der Oberfläche der festen Phase elektrostatisch angezogen werden und sich darauf orientiert lagern.

So läßt sich erwarten, daß das ζ-Potential nicht nur ein Maß für das Adsorptionsvermögen eines in eine Lösung getauchten festen Körpers gegenüber den Ionen und den Dipolen des Gelösten bildet, sondern auch ein solcher für die Adsorptionskraft gegenüber den Dipolen des Lösungsmittels selbst, also auch für die Solvatationsfähigkeit in der Lösung.

Während der Intensitätsfaktor der Grenzflächenenergie (oder im strengen Sinne des Wortes der Energie der Diskontinuitäten)[1]), welche für eine derartige Adsorption der in der flüssigen Phase vorhandenen Ionen und Dipole durch das elektrische Feld der Oberfläche eines festen Körpers nötig ist, durch die elektrostatische Anziehungskraft gegeben ist, so kommt als Kapazitätsfaktor die Größe der verschiedenen Diskontinuitäten in Betracht, mithin die Grenzflächengröße, die Länge der Kanten und die Zahl der Ecken.

Es ist zwar anzunehmen, daß das ζ-Potential nur mit dem Intensitätsfaktor der Grenzflächenenergie in Zusammenhang steht und demzufolge einen für die chemische Stoffnatur der beiden begrenzenden Phase spezifischen Wert zeigt, aber es kommt auch oft der Fall vor, wie im folgenden gezeigt wird, daß man anzunehmen hat, daß der innere Feinbau der festen Phase, z. B. die Gestalt und der Orientierungsgrad der Kristallite der hochpolymeren Naturstoffe, also auch der Kapazitätsfaktor, mittelbar auf den Intensitätsfaktor der Energie einen Einfluß ausübt; man hat auch anzunehmen, daß sich die spezifische Adsorptionskraft, d. h. der Intensitätsfaktor der Grenzflächenenergie bei gleicher chemischer Zusammensetzung des Adsorptivs je nach seiner Kristallform oder seinem Kristallsystem verschieden erweist.

Da das ζ-Potential ein Maß für die Feldstärke des elektrischen Feldes, demzufolge für die spezifische Adsorptionskraft des Adsorptivs gegenüber Ionen oder Dipolen darstellt, müßte es eine sehr interessante Aufgabe sein, die näheren Beziehungen zwischen Micellar- bzw. Kristallbau und dem ζ-Potential des Adsorptivs für die im folgenden beschriebenen verschiedenen Fälle zu untersuchen.

---

[1]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 55 (1931) 257.

I. Der Einfluß der spezifischen Diskontinuitäten.

a) Der Einfluß der spezifischen Oberfläche (d. h. des Dispersitätsgrades).

Daß heterogene (disperse oder difforme) Systeme mit zunehmendem Dispersitätsgrade ihre Grenzflächenenergie, also ihre Adsorptionsfähigkeit erhöhen, ist wohl naturgemäß der Zunahme der spezifischen Oberfläche, d. h. des Kapazitätsfaktors der Grenzflächenenergie zuzuschreiben, es muß aber auch der Umstand berücksichtigt werden, daß man bei heteropolaren Kristallen die Erhöhung des Dispersitätsgrades nicht ohne jede Änderung der Zusammensetzung bzw. des Raumgittergefüges bis zu den kleinsten Einheiten fortsetzen kann, indem nämlich die Kriställchen schon, wenn sie kolloidale Dimensionen haben, — im Gegensatz zu den makroskopischen Kristallen — an ihrer Oberfläche keine regelmäßige raumgitterartige Lagerung der Bauelemente aufweisen können[1]); daraus, daß in den Kristalloberflächen nicht stöchiometrische, sondern ungesättigte oder unausgeglichene Bauelemente, d. h. also solche mit großem Adsorptionspotential vorliegen, folgt die starke spezifische Adsorptionskraft hochdisperser Teilchen.

Auch bei den homöopolaren Kristallen, wie z. B. bei denen mit hochpolymeren organischen Hauptvalenzbindungen, kann man erwarten, daß mit abnehmender Micellargröße bzw. Hauptvalenzkettenlänge die Dichte der reaktionsfähigen Endgruppen auf der Micellaroberfläche und somit auch deren spezifische Adsorptionskraft zunimmt.

Demzufolge läßt sich vermuten, daß mit zunehmendem Dispersitätsgrad der festen Phase die Dichte der Ionen oder Dipole auf der Kristall- bzw. Micellaroberfläche zunimmt, so daß sich auch damit das ζ-Potential der so fein verteilten Teilchen oder auch einer aus Micellen derartiger Dimensionen aufgebauten Grenzfläche erhöhen muß.

b) Der Einfluß der Gestalt der Teilchen oder Micellen.

Es kommt oft der Fall vor, daß man auch bei gleicher Größe der spezifischen Oberfläche je nach der Art der neben der planaren Diskontinuität (Oberfläche) in Betracht kommenden anderen Diskontinuitäten und deren Größe, d. h. je nach der Größe der mittels der Kantenlänge gemessenen linearen spezifischen Diskontinuität und

[1]) F. Rinne, Die Kristalle als Vorbilder des feinbaulichen Wesens der Materie. Berlin 1921. A. Smekal, Ann. Physik 83 (1927) 1204.

der mittels der Zahl der Ecken (Diskontinuitätspunkte) gemessenen punktalen Diskontinuität, verschiedene Adsorptionsfähigkeiten an den Grenzgebieten erwarten kann, da die Energie der Grenzgebiete nicht nur von der Größe der Diskontinuitäten, sondern auch von ihrer Art abhängig sein muß.

Ferner darf man den Umstand nicht außer acht lassen, daß weder die planare Diskontinuität durch die Grenzflächengröße, noch die lineare Diskontinuität durch die Kantenlänge physikalisch-chemisch eindeutig definiert ist; man müßte auch die Krümmungsradien dieser Diskontinuitäten als Variablen berücksichtigen, da ja die Energie dieser Diskontinuitäten nicht nur von deren Größen, sondern auch von deren Krümmungsradien abhängig ist[1]).

So ist, wie bekannt, auch bei den Katalysatoren die Wirkung an den Flächen am schwächsten, an den Kanten etwas stärker und an den Ecken am stärksten. Also ist in diesem Falle zu vermuten, daß mit zunehmender Größe der spezifischen linearen oder punktalen Diskontinuitäten, deren Energiepotential wahrscheinlich etwas höher liegt als das der Oberflächenenergie, auch die Dichte der in den Grenzgebieten adsorbierten Ionen oder Dipole zunimmt. Folglich muß sich das ζ-Potential derartiger Grenzgebiete mit zunehmender Größe der spezifischen Diskontinuitäten und abnehmendem Krümmungsradius erhöhen.

II. Der Einfluß des Grades der Micellarorientierung.

Es läßt sich im allgemeinen erwarten, daß bei den hochmolekularen Verbindungen mit micellarer Struktur die Restvalenzen auf der Micellaroberfläche mit steigendem Parallelitätsgrade der Kristallite einander stärker absättigen, so daß sich die Grenzflächenenergie bzw. Adsorptionskraft damit erniedrigt. Den Hauptgrund für diese Tatsache kann man natürlich darin suchen, daß die spezifische freie Oberfläche, d. h. also der Kapazitätsfaktor der Grenzflächenenergie mit zunehmendem Orientierungsgrade der Kristallite abnimmt.

Während aber nach der älteren Theorie der individuellen Micellen die Parallelitätserhöhung der Micellen nichts anderes als die Verminderung der freien Micellaroberfläche ist, bedeutet diese Erhöhung nach der neueren Micellartheorie der durchgehenden Hauptvalenzketten die Erweiterung der gittermäßig geordneten — kristallisierten —

[1]) Vgl. A. v. Buzágh, Kolloidik. Dresden und Leipzig 1936. S. 12.

Bereiche, in der die Restvalenzen einander so gut absättigen, daß sich nur ein schwaches elektrisches Feld bildet, auf Kosten der nichtkristallisierten Bereiche, in denen die Restvalenzen der Hauptvalenzketten nur teilweise abgesättigt sind, demzufolge ihr Feld sehr stark ist. Mithin läßt sich erwarten, daß sich das ζ-Potential an der Grenzfläche der hochpolymeren Stoffe gegenüber z. B. Wasser mit zunehmendem Grade der Parallelität der Hauptvalenzketten erniedrigt, da dabei nicht nur der Kapazitätsfaktor, sondern auch der Intensitätsfaktor der Grenzflächenenergie, also die Feldstärke der Kristalloberfläche, abgeschwächt wird. Da aber durch Erhöhung der Kristallitenparallelität, bzw. durch Erweiterung der kristallisierten Bereiche, mithin durch Verfestigung des micellaren Gefüges, die Durchdringung der inneren Struktur mit dem Lösungsmittel und somit der Solvatationsvorgang verzögert werden muß, so läßt sich auch erwarten, wie nach der von dem einen der Verfasser früher abgeleiteten Theorie[1]) zu folgern ist, daß damit die Erniedrigungsgeschwindigkeit des ζ-Potentials kleiner wird und zur Erreichung des Gleichgewichtswertes längere Zeit erforderlich ist.

Es ist auch der Fall bekannt, daß die hydrophilen Eigenschaften bzw. die Adsorptionsfähigkeit eines festen Stoffes nicht nur von der Natur der den Stoff aufbauenden Moleküle, sondern auch von ihrer Anordnung an der Oberfläche abhängt[2]). So ergibt z. B. Hexadecylalkohol, der an der Luft erstarrt, mit Wasser den Randwinkel von 95°. Erzeugt man durch Schaben eine frische Oberfläche, dann erhält man einen Randwinkel von 50°—75°. Das läßt sich so erklären, daß sich die Alkoholmoleküle der Oberflächenschicht beim Erstarren an der Luft derart orientieren, daß die *OH*-Gruppen nach innen ragen und daß erst durch das Schaben eine Oberfläche freigelegt wird, an der auch ein der molekularen Zusammensetzung entsprechender Anteil der Hydroxylgruppen, die ja die Hydrophilie bedingen, vorhanden ist. Ähnlich verhalten sich unter anderen die höheren Fettsäuren. Da das ζ-Potential von der Anordnung der Moleküle, also davon, ob die Hydroxylgruppen (im allgemeinen hydrophile Gruppen) nach innen oder nach außen ragen, sehr scharf abhängen muß, wäre es auch sehr interessant, die Hydrophobie eines festen Körpers elektrokinetisch zu untersuchen.

---

[1]) K. Kanamaru, Kolloid-Z. **77** (1936) 351. K. Kanamaru und S. Ueno, Kolloid-Z. **79** (1937) 77. K. Kanamaru, T. Takada und K. Maeda, Kolloid-Z. **84** (1938) 42. [2]) N. K. Adam und G. Jessop, J. chem. Soc. London **127** (1925) 1863.

III. Die Beziehung zwischen dem inneren gittermäßigen Bau der Kristalle und der spezifischen Adsorptionskraft an ihrer Oberfläche.

Es läßt sich in der Regel erwarten, daß auch bei gleicher chemischen Konstitution die amorphen Modifikationen, in denen Ionen bzw. Moleküle keine gittermäßige Anordnung zeigen, wirksamer als die kristallinischen sind, da im ersten Fall die elektrischen Felder der Ionen bzw. Dipole im Vergleich zum letzteren einen geringeren Grad der Absättigung miteinander aufweisen.

Es ist auch schon lange bekannt, daß von den verschiedenen kristallinischen polymorphen Modifikationen eines Adsorptivs die bei einer betreffenden Temperatur unbeständigen stärker als die bei dieser Temperatur beständigen adsorbieren[1]). Da bei den unbeständigen Modifikationen im Vergleich mit den beständigen bei der betreffenden Temperatur oder allgemein gesprochen bei den amorphen Modifikationen, wenn sie mit den kristallinischen verglichen werden, die Restvalenzen auf der Oberfläche viel unvollständiger abgesättigt sind und somit das elektrische Feld der Oberfläche stärker sein muß, so läßt sich auch erwarten, daß man das Adsorptionsvermögen bzw. die spezifische Grenzflächenenergie einer der beiden obigen Arten von Adsorbentien von dem der anderen auch elektrokinetisch, d. h. also mit Hilfe des ζ-Potentials scharf unterscheiden kann.

Als typisches Beispiel kann die bei der Umwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose beobachtete Änderung des ζ-Potentials angeführt werden, über die wir in der vorliegenden Mitteilung berichten wollen.

IV. Der Alterungsvorgang des Adsorptivs und seine Adsorptionskraft.

Man hat bisher oft die Beobachtung gemacht, daß sich ein amorpher Körper im Verlauf längerer Zeit in eine kristallinische Modifikation umwandelt oder eine bei gewöhnlicher Temperatur unbeständige Modifikation allmählich in die bei dieser Temperatur beständige übergeht, so daß sich die freie Grenzflächenenergie erniedrigt. Man darf nun die Möglichkeit in Erwägung ziehen, daß sich auch bei den hochmolekularen organischen Naturstoffen mit Micellarstruktur der Orientierungsgrad der Kristallite im Verlauf längerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur durch einen solchen Alterungsvorgang erhöhen kann, wie dies kürzlich von einem der Autoren am Beispiel der

---

[1]) Gurwitsch, Kolloid-Z. **32** (1923) 80.

Nitrocellulose beobachtet wurde[1]). So läßt sich erwarten, daß man die Änderung der Adsorptionsfähigkeit des Adsorptivs im Verlauf eines derartigen Alterungsvorganges möglicherweise durch elektrokinetische Untersuchung verfolgen kann. Wie oben erwähnt, kommt oft der Fall vor, in dem man anzunehmen hat, daß der Intensitätsfaktor der Grenzflächenenergie, also auch das ζ-Potential eines festen Körpers, von seiner Micellar- bzw. Kristallstruktur abhängt. In Anbetracht der Tatsache, daß die experimentelle Bestimmung der Grenzflächenspannung, d. h. des Intensitätsfaktors der Grenzflächenenergie eines festen Körpers, fast unmöglich ist, ist eine Reihe von Arbeiten durchgeführt worden, welche die Untersuchung der Beziehungen zwischen dem ζ-Potential eines festen Stoffes in Wasser und seiner Micellar- bzw. Kristallstruktur zum Zweck haben, da davon ein Beitrag für das Verständnis ihrer Oberflächenaktivitätsverhältnisse (Adsorptions- bzw. Lyosorptionseigenschaften) zu erwarten war.

Zuerst soll in dieser Mitteilung über die Veränderung des ζ-Potentials von Hydratcellulose bei ihrer unmittelbaren Umwandlung in natürliche Cellulose berichtet werden. Diese Umwandlung hat vor einiger Zeit der eine der Autoren (KANAMARU) mit einem Mitarbeiter durch Erhitzung von Hydratcellulose in einigen polaren Flüssigkeiten auf höhere Temperatur durchgeführt[2]).

Experimenteller Teil.

1. Die Herstellung der Präparate.

Eine Probe von handelsüblicher Viscoseseide (120 Denier) und einige Viscoseseideproben, die erhalten worden waren, indem sie bei sehr kleinen Spinngeschwindigkeiten, d. h. bei 1 m/min, 3 m/min und 5 m/min gesponnen wurden, wurden, nachdem sie wiederholt mit kochendem Wasser gewaschen und getrocknet worden waren, in der von dem einen der Autoren früher mitgeteilten Weise mit Äthylenglykol 1 Stunde lang bei 250° C behandelt, mit kochendem Wasser gewaschen, dann mit Alkohol, schließlich in einem Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert, in einem Vakuumtrockenschrank bei 105° C getrocknet und in einem P_2O_5-Exsiccator aufbewahrt.

2. Die Bestimmung des Strömungspotentials und der spezifischen Leitfähigkeit.

Das ζ-Potential wurde nach der Strömungspotentialmethode bestimmt. Zur Messung des Strömungspotentials und der spezifischen

[1]) K. KANAMARU, Kolloid-Z. (zur Zeit im Druck). [2]) T. KUBO und K. KANAMARU, Z. physik. Chem. (A) 182 (1938) 341.

Leitfähigkeit diente die in einer der vorangehenden Mitteilungen angegebene Anordnung[1]). Die Strömungspotentiale H wurde mindestens acht- bis zehnmal bei verschiedenen Drucken P gemessen und die durchschnittlichen Ergebnisse für den Wert (H/P) zur Ausrechnung des ζ-Potentials verwendet. Im allgemeinen ist bei der Leitfähigkeitsmessung der Flüssigkeit, in welche der betreffende feste Stoff, dessen Affinität, d. h. Lyophilität zu dieser Flüssigkeit sehr groß ist, eingetaucht wird, zu berücksichtigen, daß die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit von der Stärke der Flüssigkeitsströmung oder überhaupt davon stark abhängig ist, ob die Flüssigkeit strömt oder nicht — wahrscheinlich deshalb, weil die Flüssigkeitsströmung auf die Bildung der Solvatschicht einen mehr oder weniger großen Einfluß ausüben dürfte. Es ist eben die Frage, welcher Wert für die spezifische Leitfähigkeit der Flüssigkeit, für die Berechnung des ζ-Potentials in Betracht kommt, d. h. also, ob er vor, während, oder nach der Flüssigkeitsströmung als spezifische Leitfähigkeit einzusetzen ist.

Bei der vorliegenden Arbeit wurde in diesem Falle der Wert der Leitfähigkeit während oder gleich nach der Wasserströmung herangezogen unter der Annahme, daß dann die Messung der Leitfähigkeit möglichst unter den gleichen Bedingungen, bei denen das Strömungspotential bestimmt wurde, ausgeführt wird.

Zur Bestimmung der Widerstandskapazität der Zelle C wurde, um den Einfluß der Ionenadsorption durch den Faserstoff zu vermeiden, als Eichflüssigkeit 0·1 norm. KCl-Lösung benutzt, und der Widerstand der mit der KCl-Lösung gefüllten Zelle bei 20° C gemessen.

3. Die Bestimmung der Sorptionsisotherme.

Die adsorbierte Feuchtigkeitsmenge bei verschiedenen relativen Wasserdampfdrucken wurde nach dem von dem einen der Autoren früher mitgeteilten Verfahren[2]) mit Hilfe der MacBainschen Sorptionswaage bestimmt.

4. Die Ausrechnung des Wertes für das ζ-Potential.

Aus den erhaltenen Ergebnissen für den Wert (H/P) und die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_s$ wurde das ζ-Potential nach der bekannten Smoluchowski-Helmholtzschen Gleichung

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{D} \cdot \varkappa_s \cdot \frac{H}{P}$$

---

[1]) K. Kanamaru, T. Takada und K. Aikawa, Kolloid-Z. **83** (1938) 288.

[2]) K. Kanamaru und S. Shimura, J. Soc. chem. Ind. Japan **35** (1932) 815.

errechnet, in der η den Koeffizienten der inneren Reibung und D die Dielektrizitätskonstante bedeutet. Wenn H und ζ in Millivolt, P in Zentimeter Quecksilbersäule und $\varkappa_s$ in reziproken Ohm ausgedrückt werden, so erhält man für

$$\zeta = 8{\cdot}476 \cdot 10^8 \cdot \frac{\eta \cdot \varkappa_s}{D} \cdot H/P \text{ (mV)}.$$

Dabei wurden als Werte von η und D für Wasser bei der betreffenden Temperatur, die in den International Critical Tables angegebenen Zahlen benutzt.

An einem Beispiel sei die Ausrechnung des Wertes für das ζ-Potential aus den experimentellen Ergebnissen erläutert:

Präparat: Viscoseseide des Handels, mit Äthylenglykol 1 Stunde lang bei 250° C behandelt; 2·3 Stunden nach dem Eintauchen in Wasser.

Temperatur 20° C. $D = 76{\cdot}73$. $\eta = 0{\cdot}008007$.

Druck P (cm Hg)	Strömungs-spannung H (mV)	H/P (mV/cm Hg)
5·71	71·3	12·48
5·68	72·1	12·69
5·62	71·4	12·70
5·57	71·6	12·85
5·56	70·5	12·67
5·55	71·2	12·82
5·54	70·2	12·76
		Durchschnitt = 12·71

$$\zeta = 8{\cdot}476 \cdot 10^8 \cdot \varkappa_s \cdot \eta/D \cdot H/P = 28{\cdot}16 \text{ mV}.$$

Die auf diese Weise an verschiedenen Präparaten erhaltenen Ergebnisse für das ζ-Potential sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

	Zeit nach dem Eintauchen der Probe in Wasser	$\varkappa_s \cdot 10^5$	H/P	$\zeta (= 8{\cdot}840 \cdot H/P \cdot \varkappa_s \cdot 10^4)$
	Präparat Nr. 1. Viscoseseide des Handels, unbehandelt.			
$C = 2{\cdot}645$	2 Stunden 5 Min.	6·984	2·158	13·32
	4 „ 5 „	7·187	2·068	13·14
	5 „ 5 „	7·126	2·123	13·37
	6 „ 5 „	7·427	1·988	13·05
	24 „ 5 „	7·217	1·809	11·55
	25 „ 10 „	7·306	1·697	10·96
	26 „ 5 „	7·488	1·696	11·23

Tabelle 1 (Fortsetzung).

	Zeit nach dem Eintauchen der Probe in Wasser	$\varkappa_s \cdot 10^5$	H/P	$\zeta (= 8{\cdot}840 \cdot H/P \cdot \varkappa_s \cdot 10^4)$
Präparat Nr. 2. Viscoseseide des Handels, behandelt[1]).				
$C = 2{\cdot}558$	35 Min.	2·578	15·43	35·17
	1 Stunden 15 „	2·438	15·67	33·77
	2 „ 18 „	2·507	12·71	28·16
	3 „ 15 „	2·207	9·614	18·76
	4 „ 50 „	2·234	9·601	18·96
	6 „ 15 „	2·232	8·807	17·38
	24 „	2·249	6·859	13·63
	24 „ 40 „	2·232	6·292	12·41
Präparat Nr. 3. Viscoseseide (Spinngeschwindigkeit 1 m/min), unbehandelt.				
$C = 1{\cdot}560$	28 Min.	4·936	3·424	14·94
	35 „	5·017	2·634	11·68
	1 Stunden	5·522	1·102	5·38
	1 „ 40 „	5·678	0·6402	3·24
	3 „	5·816	0·6441	3·40
	4 „ 30 „	5·864	0·7440	3·85
	5 „ 50 „	5·864	0·7614	3·94
	24 „	5·724	0·5777	2·93
	26 „ 5 „	5·678	0·5610	2·82
Präparat Nr. 4. Viscoseseide (Spinngeschwindigkeit 1 m/min), behandelt[1]).				
$C = 1{\cdot}663$	28 Min.	1·041	18·53	17·05
	1 Stunden	1·009	17·43	15·55
	2 „	0·9851	17·32	15·18
	3 „ 30 „	0·9851	17·24	15·01
	5 „	0·9640	16·67	14·21
	6 „ 30 „	0·9851	15·93	13·87
	24 „ 15 „	0·9152	13·38	11·83
	26 „	0·9508	12·79	10·75
Präparat Nr. 5. Viscoseseide (Spinngeschwindigkeit 3 m/min), unbehandelt.				
$C = 1{\cdot}910$	20 Min.	5·647	1·858	9·27
	50 „	5·830	1·379	7·11
	2 Stunden	5·996	1·221	6·47
	3 „	6·117	1·142	6·18
	4 „ 20 „	6·241	1·027	5·67
	6 „	6·291	0·9523	5·30
	23 „ 30 „	6·266	0·7767	4·31
	24 „ 10 „	6·470	0·7721	4·41
Präparat Nr. 6. Viscoseseide (Spinngeschwindigkeit 3 m/min), behandelt[1]).				
$C = 1{\cdot}910$	15 Min.	0·9408	20·82	17·32
	30 „	0·9622	18·32	15·57
	1 Stunden	0·9408	17·67	14·69
	2 „	0·9622	17·19	14·62
	3 „	0·9578	16·99	14·38
	4 „ 30 „	0·9710	16·57	14·22
	5 „ 50 „	0·9578	16·27	13·77
	22 „ 45 „	1·006	13·95	12·40
	23 „ 15 „	1·006	12·56	11·18

[1]) Mit Äthylenglykol 1 Stunde lang bei 250° C behandelt.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

	Zeit nach dem Eintauchen der Probe in Wasser	$\varkappa_s \cdot 10^5$	H/P	ζ (= 8·840 · H/P · $\varkappa_s \cdot 10^4$)
Präparat Nr. 7. Viscoseseide (Spinngeschwindigkeit 5 m/min), unbehandelt.				
$C = 1·697$	1 Stunden 25 Min.	5·981	2·731	14·45
	2 „ 30 „	5·719	2·961	14·96
	4 „ 35 „	5·811	2·556	13·13
	5 „ 30 „	5·764	2·422	12·34
	6 „ 40 „	5·908	2·033	10·52
	24 „ 5 „	5·908	1·662	8·68
	26 „ 50 „	5·859	1·559	8·07
Präparat Nr. 8. Viscoseseide (Spinngeschwindigkeit 5 m/min), behandelt[1]).				
$C = 1·927$	15 Min.	0·9282	29·44	24·16
	40 „	1·001	21·18	18·74
	50 „	1·019	19·29	17·38
	1 Stunden 53 „	1·019	17·74	15·98
	3 „ 10 „	1·103	16·99	16·59
	5 „ 5 „	1·042	16·44	15·33
	7 „	1·015	15·90	14·26
	24 „	1·029	15·16	13·79
	24 „ 40 „	1·037	13·21	12·11

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Sorptionsversuche an verschiedenen Präparaten wiedergegeben.

Tabelle 2.

Art des Präparates	Relative Feuchtigkeit %	Absorbierte Feuchtigkeit %	Art des Präparates	Relative Feuchtigkeit %	Absorbierte Feuchtigkeit %
Nr. 1	18·73	5·16	Nr. 6	12·63	2·85
	39·36	7·62		27·36	5·53
	55·99	10·92		44·41	7·31
	79·97	17·79		63·56	10·34
	93·87	30·43		84·19	16·22
Nr. 2	18·73	3·57	Nr. 7	9·26	4·57
	39·36	7·13		20·62	6·25
	55·99	9·78		31·57	7·45
	79·97	14·39		43·35	10·10
	93·87	26·55		62·09	14·18
				92·40	29·32
Nr. 3	9·26	2·68	Nr. 8	9·26	3·43
	20·62	4·66		20·62	4·88
	31·57	6·81		31·57	6·16
	43·35	8·60		43·35	7·71
	62·09	11·64		62·09	10·27
	92·40	27·76		92·40	24·01
Nr. 5	18·73	4·61			
	39·36	8·45			
	55·99	11·26			
	79·97	17·78			
	93·87	31·61			

[1]) Mit Äthylenglykol 1 Stunde lang bei 250° C behandelt.

Die Ergebnisse für die Veränderung des ζ-Potentials sind mit denen für die Sorptionsisotherme an jeder einzelnen Probe erhaltenen in Fig. 1 bis 4 zusammengestellt.

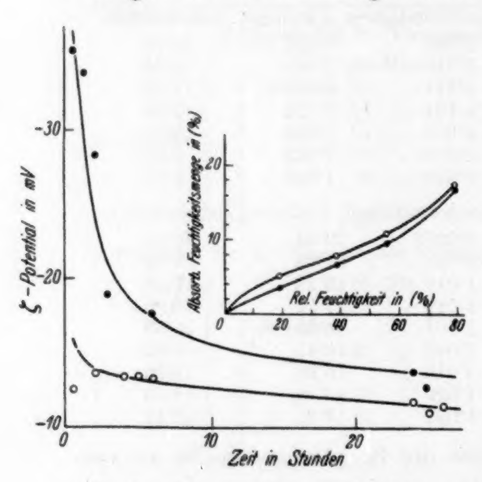


Fig. 1. Viscoseseide des Handels.
—o— Präparat Nr. 1 (unbehandelt).
—•— Präparat Nr. 2 (behandelt).

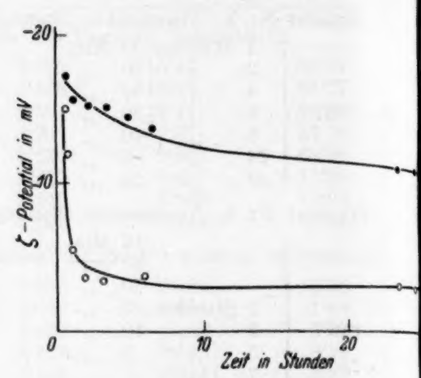


Fig. 2. Viscoseseide.
(Spinngeschwindigkeit = 1 m/Min.)
—o— Präparat Nr. 3 (unbehandelt).
—•— Präparat Nr. 4 (behandelt).

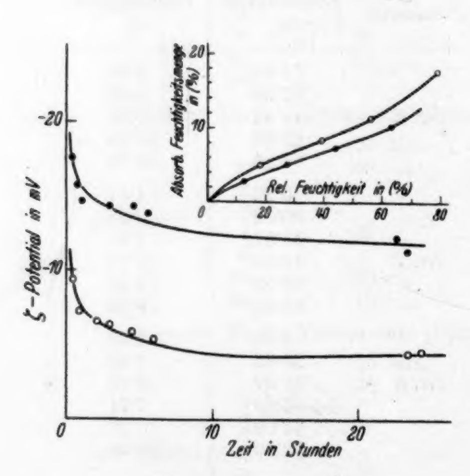


Fig. 3. Viscoseseide.
(Spinngeschwindigkeit = 3 m/Min.)
—o— Präparat Nr. 5 (unbehandelt).
—•— Präparat Nr. 6 (behandelt).

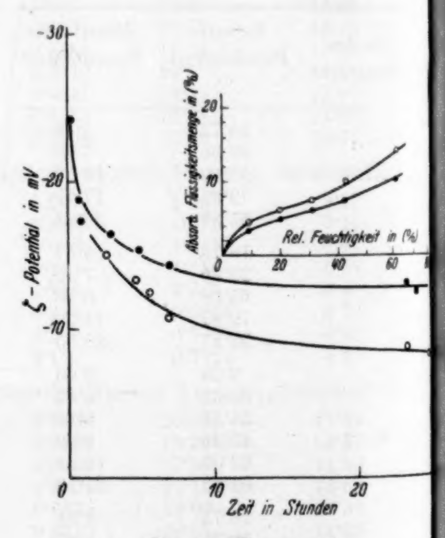


Fig. 4. Viscoseseide.
(Spinngeschwindigkeit = 5 m/Min.)
—o— Präparat Nr. 7 (unbehandelt).
—•— Präparat Nr. 8 (behandelt).

Wie aus Fig. 1 bis 4 ersichtlich ist, wird im allgemeinen der Gleichgewichtswert des ζ-Potentials von Hydratcellulose durch die Erhitzungsbehandlung derselben in Äthylenglykol bei höherer Temperatur erhöht.

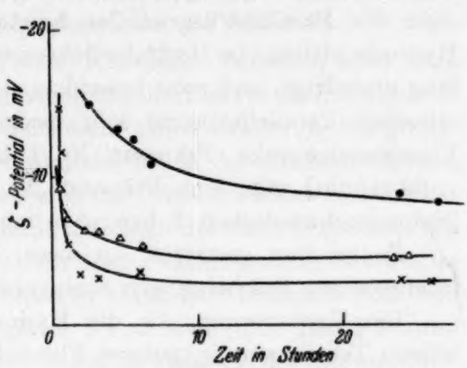


Fig. 5. Viscoseseide unbehandelt.
(Spinngeschwindigkeit)
—●— 5 m/Min. Präparat Nr. 7.
—△— 3 m/Min. Präparat Nr. 5.
— — 1 m/Min. Präparat Nr. 3.

Die Differenz zwischen dem Wert des ζ-Potentials gleich nach dem Eintauchen der Probe in Wasser und dem Gleichgewichtswert $\zeta_0 - \zeta_\infty$, sowie die Erniedrigungsgeschwindigkeit des ζ-Potentials $-(d\zeta/dt)$ zeigt, wie aus Fig. 2 bis 4 ersichtlich ist[1]), die Tendenz sich durch diese Behandlung zu vermindern. Wie aus Fig. 5 zu ersehen ist, erniedrigt sich im allgemeinen das ζ-Potential der unbehandelten Proben um so schneller, je kleiner die Spinngeschwindigkeit ist, mit der die Proben gesponnen worden waren, d. h. je niedriger der Parallelitäts- bzw. Orientierungsgrad der Kristallite in den Proben ist.

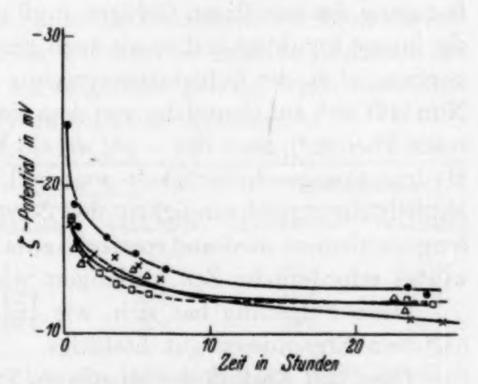


Fig. 6. Viscoseseide behandelt.
(Spinngeschwindigkeit)
—●— 5 m/Min. Präparat Nr. 8.
—△— 3 m/Min. Präparat Nr. 6.
—×— 1 m/Min. Präparat Nr. 4.
—□— Sulftzellstoff („Kipawa").

Diese Tendenz kann man zwar auch bei den behandelten Proben erkennen, aber nicht so deutlich wie bei den unbehandelten Proben (siehe Fig. 6). Dies spricht dafür, daß die Abnahme des ζ-Potentials $\zeta_0 - \zeta_\infty$ bzw. die deren

[1]) Da bei dem Präparat Nr. 1 bzw. 2 der ζ-Wert gleich nach seinem Eintauchen in Wasser nicht bestimmt werden konnte, ist hier die Beziehung nicht deutlich zu sehen.

Geschwindigkeit $-(d\zeta/dt)$ durch die Erhitzungsbehandlung von Hydratcellulose mit Äthylenglykol um so stärker vermindert wird, je niedriger der Parallelitätsgrad der Kristallite in den Fasern ist. Die Hygroskopizität von Hydratcelluloseproben wird durch diese Behandlung erniedrigt, und zwar besonders stark bei der Probe, bei der der micellare Parallelitätsgrad sehr niedrig ist (vgl. die handelsübliche Viscoseseidenprobe Präparat Nr. 1 bzw. 2 [Spinngeschwindigkeit = 60 m/min] mit dem Präparat Nr. 5 bzw. 6 oder Nr. 7 bzw. 8 [Spinngeschwindigkeit 3 bzw. 5 m/min]).

Es sei nun gestattet, an dieser Stelle auf die Theorie dieser interessanten Erscheinungen einzugehen.

Die Veränderung, die die Hydratcellulose beim Erhitzen auf höhere Temperatur in polarer Flüssigkeit erlitten hat, besteht, wie der eine der Autoren (Kanamaru) früher nachgewiesen hat[1]), hauptsächlich aus den folgenden zwei Vorgängen:

1. der Erhöhung des Parallelitätsgrades der Kristallite,
2. der Umwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose.

Durch die Parallelitätserhöhung der Kristallite, d. h. durch Verfestigung des micellaren Gefüges, muß das Eindringen des Wassers in die innere Struktur und somit auch der zwischenmicellare Quellungsvorgang, d. h. der Solvatationsvorgang der Micelle verzögert werden. Nun läßt sich auf Grund der von dem einen der Autoren früher abgeleiteten Theorie[2]), nach der $-(d\zeta/dt)$ ein Maß für die Solvatations- bzw. Hydratationsgeschwindigkeit sein soll, erwarten, daß die zeitliche Erniedrigungsgeschwindigkeit des ζ-Potentials durch diese Behandlung verkleinert wird und somit die zum Erreichen des Gleichgewichtswertes erforderliche Zeit verlängert wird.

Diese Folgerung hat sich, wie oben erwähnt wurde, in den erhaltenen Ergebnissen gut bestätigt.

Über den Einfluß der micellaren Parallelität auf das ζ-Potential und deren zeitliche Veränderung in ihrer Beziehung zu den hydrophilen Eigenschaften soll an Hand von Kunstseidenproben, die durch Spinnen bei verschiedenen Spinngeschwindigkeiten erhalten wurden, in den nachfolgenden Mitteilungen noch Ausführliches mitgeteilt werden. (Auch die in Fig. 5 dargestellten Ergebnisse, die in

---

[1]) T. Kubo und K. Kanamaru, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 341.

[2]) K. Kanamaru, Kolloid-Z. **77** (1936) 351. K. Kanamaru und S. Ueno, Kolloid-Z. **79** (1937) 77. K. Kanamaru, T. Takada und K. Maeda, Kolloid-Z. **84** (1938) 42.

der vorliegenden Arbeit erhalten wurden, stellen einen typischen Fall dar, aus dem die Beziehung zwischen der micellaren Parallelität und der zeitlichen ζ-Potentialabnahme klar ersichtlich ist.)

Die Parallelitätserhöhung der Kristallite bedeutet aber, wie oben erwähnt wurde, nach der neueren Micellartheorie der durchgehenden Hauptvalenzketten („Fransentheorie") die Erweiterung der gittermäßig geordneten (kristallisierten) Bereiche, in der die Restvalenzen einander so gut absättigen, daß sich nur ein schwaches elektrisches Feld auf der Oberfläche ausbildet, auf Kosten der nicht kristallisierten Bereiche, in der die Restvalenzen der Hauptvalenzketten nur teilweise abgesättigt sind, so daß ihr Feld sehr stark ist. Demnach läßt sich erwarten, daß sich das anfängliche ζ-Potential (d. h. das Potential gleich nach dem Eintauchen der Probe in Wasser), das ein empfindliches Maß für die Feldstärke der Oberfläche darstellen soll, durch Erhöhung der micellaren Parallelität erniedrigt, und daß die zeitliche Potentialabnahme, welche ein Maß für die Solvatation darstellt, dadurch verlangsamt wird, da bei der Parallelitätserhöhung der Kristallite nicht nur der Kapazitätsfaktor, sondern auch der Intensitätsfaktor der Grenzflächenenergie, d. h. die Feldstärke der Kristalloberfläche abgeschwächt wird. In der Tat wird die relative Abnahme des ζ-Potentials $(\zeta_0 - \zeta_\infty)/\zeta_0$, wie im folgenden gezeigt wird, durch die Erhitzungsbehandlung von Hydratcellulose verkleinert.

Präparat	Spinngeschw.	$(\zeta_0 - \zeta_\infty)/\zeta_\infty$		Parallelkörper	
		unbehandelt	behandelt	unbehandelt	behandelt
Nr. 3 bzw. 4	1 m/min	81·1	37·0	0	5—10
Nr. 5 bzw. 6	4 m/min	52·4	35·5	41·2	60·3
Nr. 7 bzw. 8	5 m/min	46·0	26·8	58·9	74·7

Aus den erhaltenen ζ-Zeitkurven läßt sich aber nicht deutlich ersehen, daß das anfängliche ζ-Potential, also das Potential gleich nach dem Eintauchen der Probe bei den behandelten Proben niedriger liegt. Im Gegenteil, es ist eher eine kleine Erhöhung des Potentials durch diese Behandlung zu erkennen. Hierbei muß man aber die folgenden Umstände berücksichtigen:

1. Da es experimentell sehr schwierig oder fast unmöglich war, ein exaktes Meßergebnis für das Strömungspotential und für die spezifische Leitfähigkeit innerhalb weniger als 15 Minuten zu erhalten, besonders gerade bei der Probe, bei der die Erniedrigungsgeschwindigkeit des

ζ-Potentials sehr stark ist, so könnte man auch an die Möglichkeit denken, daß das ζ-Potential einer solchen hydrophilen Probe, bei der die Erniedrigungsgeschwindigkeit des ζ-Potentials sehr stark ist, z. B. der Kunstseidenproben gleich nach dem Eintauchen in Wasser im Vergleich mit dem der behandelten Proben, deren ζ-Potential mit der Zeit viel langsamer absinkt, höher liegt[1]).

2. Bei der Erhitzungsbehandlung von Hydratcelluloseproben wird die micellare Parallelitätserhöhung bzw. die Erweiterung der kristallisierten Bereiche auf Kosten der nicht kristallisierten immer von einer intramicellaren Umordnung der Hauptvalenzketten begleitet, d. h. einer Umwandlung der Anordnung der Hydratcellulose in die der natürlichen Cellulose. Die durch diese Behandlung erlittene Veränderung der inneren Struktur von Hydratcellulose ist also nicht lediglich eine Erweiterung der kristallisierten Bereiche, mithin eine bloße Kristallisierung der amorphen (d. h. der nicht gittermäßig geordneten) Anteile in der ursprünglichen Kristallform, also etwa in der Anordnung von Hydratcellulose, sondern eine völlige Umorientierung sowohl der Hauptvalenzketten der amorphen Anteile, als auch wenigstens teilweise der Hauptvalenzketten der schon gittermäßig nach der Anordnung von Hydratcellulose geordneten Bereiche, so daß man eine neue Anordnung d. h. die native Anordnung von Cellulose erhält.

Aus dem nahezu konstanten Unterschied in den Reaktionswärmen bei der Alkalieinwirkung auf Cellulose und auf Hydratcellulose (mercerisierte Cellulose) bei höheren Konzentrationen hat Okamura[2]) schon früher geschlossen, daß die Wärmetönung der polymorphen Umwandlung native Ramie $\rightarrow$ mercerisierte Ramie bei der Versuchstemperatur (25°) zwischen 1 bis 2 cal je Gramm liegen dürfte und die etwas energieärmere Form Hydratcellulose sein müßte; auch die bekannte Tatsache, daß man bei der Regenerierung der meisten Cellulosederivate die gleiche Hydratcellulose erhält, würde dafür sprechen, daß die Anordnung der Hydratcellulose eine etwas größere Stabilität als die native Anordnung besitzt.

Wenn dies der Fall ist, kann es auch möglich sein, daß das ζ-Potential von Cellulose, also auch der behandelten Probe, gleich nach dem Eintauchen in Wasser höher als das von Hydratcellulose, also der unbehandelten Probe, liegt.

[1]) Vgl. K. Kanamaru, Kolloid-Z. 77 (1936) 354. [2]) I. Okamura, Naturwiss. 21 (1933) 393.

So sind die bei der Erhitzungsbehandlung von Hydratcellulose in polarer Flüssigkeit eintretenden Veränderungen der Faserstruktur sehr kompliziert, und der Einfluß dieser Veränderungen auf das ζ-Potential der Fasern besteht wohl aus folgenden Faktoren:

1. Durch die Parallelitätserhöhung der Micellen- bzw. Hauptvalenzketten wird erstens die zeitliche Abnahme des ζ-Potentials verlangsamt und zweitens das ζ-Potential gleich nach dem Eintauchen der Probe in Wasser, also ζ_0 erniedrigt.

2. Durch die polymorphe Umwandlung von Hydratcellulose in die native Cellulose wird das anfängliche ζ-Potential ζ_0 erhöht.

Jedenfalls ist anzunehmen, daß die durch das Erhitzen von Hydratcellulose in polarer Flüssigkeit verursache Erhöhung des Gleichgewichtswertes des ζ-Potentials für die polymorphe Umwandlung von Hydratcellulose in native Cellulose spricht. Ganz ähnliche Verhältnisse hat schon früher der eine der Autoren (Kanamaru) für das ζ-Potential bzw. seine zeitliche Veränderung bei Cellulose und der daraus durch Mercerisierung erhaltenen Hydratcellulose beobachtet[1]). Dementsprechend ist eine langsamere ζ-Potentialabnahme und ein höherer Gleichgewichtswert des ζ-Potentials auch bei der normalen Cellulose beobachtet worden (siehe Fig. 7).

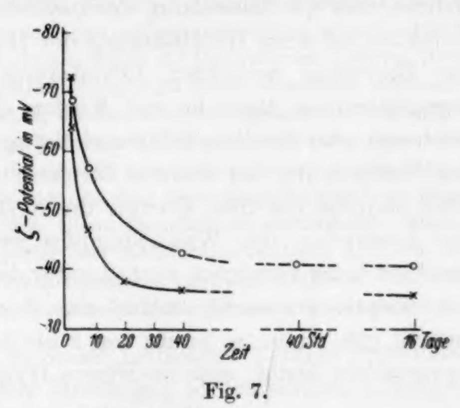


Fig. 7.

—○— Standardcellulose.
—×— Hydratcellulose (mercerisierte Cellulose).

Die erhaltenen Ergebnisse, wonach die zeitliche Abnahme des ζ-Potentials durch die Erhitzungsbehandlung von Hydratcellulose mit Äthylenglykol um so stärker vermindert wird, je niedriger der Parallelitätsgrad der Kristallite bzw. der Hauptvalenzkette in den Fasern ist, ist an Hand der oben angeführten Überlegungen gut erklärbar, wenn die plausible Annahme zugrunde gelegt wird, daß sich der Effekt der Parallelitätserhöhung der Hauptvalenzketten um so stärker ausprägt, je niedriger diese Parallelität in der Probe ist,

[1]) Vgl. K. Kanamaru, Kolloid-Z. 77 (1936) 354.

und wenn die bei der vorangehenden Arbeit gefundene Tatsache[1]) in Betracht gezogen wird, daß die micellare Parallelitätserhöhung bei dieser Erhitzungsbehandlung der Hydratcellulose um so stärker von einer intramicellaren Umordnung begleitet wird, je niedriger der micellare Parallelitätsgrad in der betreffenden Hydratcelluloseprobe ist.

Es ist sehr zweifelhaft, ob die durch die obige Erhitzungsbehandlung von Hydratcellulose verursachte Herabsetzung der Hygroskopizität der Probe auf die polymorphe Umwandlung von Hydratcellulose in native Cellulose zurückzuführen ist. Unter der plausiblen Annahme, daß die Anordnung der nativen Cellulose die energiereichere Form ist, ist diese Herabsetzung der Hygroskopizität eher der durch die Erhitzung bewirkten Erweiterung der kristallisierten, mithin energieärmeren Bereiche auf Kosten der amorphen, d. h. energiereicheren oder der Parallelitätserhöhung der Hauptvalenzketten, bzw. der Verfestigung der inneren Struktur zuzuschreiben. Denn erstens wird dadurch die freie Energie des Systems erniedrigt und zweitens die Absorption des Wasserdampfes wegen der verfestigten Faserstruktur stark verzögert, so daß unter den gewöhnlichen Bedingungen der Sorptionsversuche, wobei das Sorptionsgleichgewicht als eingestellt gilt, wenn im Laufe von 2 bis 3 Stunden die Sorptionsmenge unverändert bleibt, eine niedrigere Hygroskopizität resultiert.

[1]) T. Kubo und K. Kanamaru, Z. physik. Chem. (A) 182 (1938) 341.

Der osmotische Druck wässeriger Lösungen polyvalenter Säuren und ihrer Salze.

215. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen[1]).

Von

Werner Kern.

(Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium Freiburg i. Br.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 5. 39.)

Die Polyacrylsäure wird als Modell polyvalenter makromolekularer Säuren untersucht. In wässerigen Lösungen der Salze polyvalenter Säuren mit einwertigen Basen werden die monovalenten Kationen durch die polyvalenten Anionen stark elektrostatisch inaktiviert. Diese Inaktivierung wird durch osmotische Messungen verfolgt. Der Verlauf des osmotischen Koeffizienten der Kationen in wässerigen Lösungen der sauren bis neutralen polyacrylsauren Natriumsalze kann durch eine Beziehung wiedergegeben werden, die der MICHAELISschen Dissoziationsgleichung einbasischer Säuren entspricht. Die „osmotischen Dissoziationskurven" der Salze polyvalenter Säuren entsprechen den Dissoziationskurven einbasischer Säuren. Polyvalente Säuren sind Kationenpuffer oder Kationenmoderatoren in demselben Sinne, wie einfache Säuren Wasserstoffionenpuffer oder -moderatoren sind. Die Pufferung der einwertigen Kationen durch polyvalente Säuren wird formuliert.

Vor einiger Zeit wurden in dieser Zeitschrift[2]) einige Ergebnisse osmotischer und kryoskopischer Messungen an wässerigen Lösungen von polymerhomologen Polyacrylsäuren (Durchschnittspolymerisationsgrade 200 bis 2000) und ihren sauren und neutralen Alkalisalzen mitgeteilt. Die Polyacrylsäure ist als polyvalente makromolekulare Säure wegen ihrer einfachen und bekannten Struktur[3]):

```
                 COOH                COOH
                  |                   |
              CH2 - CH            CH2 - CH
             /         \         /         \
 ..\  CH2 - CH          CH2 - CH            CH2 - CH /..
             |                 |                  |
            COOH              COOH               COOH
```

---

[1]) 214. Mitteilung: G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 47. [2]) W. KERN, Z. physik. Chem. (A) 181 (1938) 268. Angew. Chem. 51 (1938) 566. Intern. Kongreß für Chemie in Rom 1938, II, 292. [3]) STAUDINGER und URECH, Helv. chim. Acta 12 (1929) 1107. STAUDINGER und KOHLSCHÜTTER, Ber. dtsch. chem. Ges. 64 (1931) 2091. STAUDINGER und TROMMSDORFF in: H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin: J. Springer 1932. S. 333. Liebigs Ann. Chem. 502 (1933) 201.

zu Untersuchungen besonders geeignet. Sie ist das einfachste Beispiel einer polyvalenten, makromolekularen Säure und dient als Modell für die zahlreichen polyvalenten Säuren, die in der Natur vorkommen (Polysaccharidsäuren, Polynucleinsäuren, saure Proteine). Ihre Bearbeitung hat für polyvalente, makromolekulare Säuren dieselbe Bedeutung wie z. B. die Untersuchung der Essigsäure für monobasische Säuren.

Nach der früheren Arbeit wird der osmotische Druck[1]) wässeriger Lösungen der freien Polyacrylsäuren und ihrer Alkalisalze hauptsächlich durch die Kationen bestimmt und ist deshalb unabhängig vom Durchschnittspolymerisationsgrad der Säuren, bei den Salzen auch nahezu unabhängig von der Art des einwertigen Kations. Der osmotische Druck der polyvalenten, makromolekularen Anionen kann vernachlässigt werden, da er im Verhältnis zu dem osmotischen Druck der Kationen sehr klein ist. Der osmotische Druck einer wässerigen Polyacrylsäurelösung zeigt einen besonders interessanten Verlauf bei zunehmender Neutralisation; während er zu Beginn derselben nahezu dem aus der Kationenkonzentration berechneten VAN 'T HOFFschen Druck entspricht, bleibt mit wachsender Neutralisation der beobachtete osmotische Druck immer mehr hinter dem berechneten zurück und erreicht in Lösungen der neutralen Alkalisalze nur $^1/_5$ des aus der Kationenkonzentration berechneten Druckes. Diese „Pufferung“ beruht auf einer „elektrostatischen Inaktivierung“ der osmotischen Wirksamkeit der monovalenten Kationen durch die makromolekularen, polyvalenten Anionen.

In der vorliegenden Arbeit werden nun neue Messungen an wässerigen Lösungen der sauren und neutralen Natriumsalze einer Polyacrylsäure vom Durchschnittspolymerisationsgrad 340 mitgeteilt und außerdem eine Formulierung für den Verlauf des osmotischen Druckes und für die „Pufferung der Kationen“ durch polybasische, makromolekulare Säuren angegeben.

Die osmotischen Messungen wurden wie früher nach der Membranmethode bei 20·0° C ausgeführt; es konnten Drucke bis zu 1·2 Atm. gemessen werden. Die osmotischen Bestimmungen wurden durch p_h-Messungen vor und nach den osmotischen Messungen kontrolliert; die Abweichungen waren meist sehr klein, ein Zeichen dafür, daß kein DONNAN-Effekt und keine Membranhydrolyse die Messungen fälschen konnte. Nur bei den Lösungen mit einem $p_h > 8$ wurde eine starke Verminderung des p_h beobachtet, die ein Herausdiffundieren von $NaOH$ anzeigt. Es

---

[1]) Ebenso ist die H^+-Aktivität und die Leitfähigkeit vom Polymerisationsgrad unabhängig. W. KERN, Z. physik. Chem. (A) 181 (1938) 249.

wurde auch in vielen Fällen der Natriumgehalt[1]) der Lösungen vor und nach den osmotischen Messungen bestimmt. Der Alkaliverlust ist meist sehr gering; Versuche, bei denen dieser Verlust 10% überschritt, wurden nicht berücksichtigt. Von der Wiedergabe der Kontrollbestimmungen soll hier abgesehen werden.

Die Ergebnisse der osmotischen Messungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Es bedeuten:

c_{gm} = Äquivalentkonzentration der Polyacrylsäure,
$h = H^+$-Aktivität, $oh = OH^-$-Aktivität (aus potentiometrischen Messungen),
c_{Na} = äquivalente Natriumkonzentration,
$c_k = h + c_{Na}$ = gesamte äquivalente Kationenkonzentration,
$\alpha_k = c_k/c_{gm} = \frac{h + c_{Na}}{c_{gm}}$ = auf die Säurekonzentration bezogene Kationenkonzentration = relative Kationenkonzentration oder Basenäquivalente,
$\alpha' = \frac{c_{Na}}{c_{gm}} + \frac{h - oh}{c_{gm}}$ = Titrationsgrad[2]).

Die relative Kationenkonzentration α_k ist meist mit dem Titrationsgrad α' identisch, muß aber unterschieden werden, wenn bei der Berechnung des Titrationsgrades die OH^--Aktivität oder diejenige eines anderen Anions neben c_k nicht mehr vernachlässigt werden kann. Der Titrationsgrad α' ist bei der Behandlung der Dissoziation der Säuren unentbehrlich; für die Behandlung des osmotischen Druckes ist aber die Einführung der relativen Kationenkonzentration α_k notwendig.

p = gemessener osmotischer Druck (in Atm.),
$\bar{p}$ = aus der Kationenkonzentration nach VAN 'T HOFF berechneter osmotischer Druck (in Atm.),
g_0 = osmotischer Aktivitätskoeffizient.

Tabelle 1. Osmotischer Druck von wässerigen Lösungen der sauren und neutralen Na-Salze einer Polyacrylsäure vom Polymerisationsgrad $P=340$[3]) in Abhängigkeit von der relativen Kationenkonzentration (20° C).

c_{Na}	h	c_k	α_k	$p \cdot 10^3$	$\bar{p} \cdot 10^3$	α_k/p	g_0	$1/g_0$
$c_{gm} = 0{\cdot}01$								
0·0000	$2{\cdot}88 \cdot 10^{-4}$	0·00029	0·029	5·1	7·0	5·69	0·728	1·375
0·0005	$7{\cdot}95 \cdot 10^{-5}$	0·00058	0·058	7·4	14·0	7·85	0·529	1·890
0·0010	$3{\cdot}09 \cdot 10^{-5}$	0·00105	0·105	13·0	25·3	8·09	0·514	1·945
0·0020	$1{\cdot}12 \cdot 10^{-5}$	0·00201	0·201	19·2	48·3	10·45	0·398	2·510
0·0020	$1{\cdot}12 \cdot 10^{-5}$	0·00201	0·201	23·7	48·3	8·50	0·491	2·040
0·0040	$8{\cdot}71 \cdot 10^{-7}$	0·00400	0·40	27·7	96·2	14·45	0·288	3·475
0·0060	$1{\cdot}32 \cdot 10^{-7}$	0·00600	0·60	29·5	144	20·30	0·205	4·875
0·0080	$1{\cdot}78 \cdot 10^{-8}$	0·00800	0·80	32·5	193	24·6	0·168	5·960
0·0100	$4{\cdot}90 \cdot 10^{-10}$	0·00998	1·00	33·3	240	30·0	0·139	7·200

[1]) Durch Eindampfen und Überführung in Na_2SO_4. [2]) W. KERN, Z. physik. Chem. (A) 181 (1938) 252. [3]) Bestimmung des Polymerisationsgrades auf Grund viscosimetrischer Messungen entsprechend den Ergebnissen von STAUDINGER und TROMMSDORFF (Liebigs Ann. Chem. 502 (1933) 201).

Tabelle 1 (Fortsetzung).

c_{Na}	h	c_k	α_k	$p \cdot 10^3$	$\bar{p} \cdot 10^3$	α_k/p	g_0	$1/g_0$
$c_{gm} = 0·0625$								
0·0000	$1·12 \cdot 10^{-3}$	0·00112	0·018	21·3	26·9	0·844	0·791	1·265
0·0005	$7·58 \cdot 10^{-4}$	0·00126	0·020	24·5	30·3	0·817	0·808	1·237
0·001	$5·25 \cdot 10^{-4}$	0·00153	0·025	29·2	36·8	0·856	0·794	1·260
0·002	$3·47 \cdot 10^{-4}$	0·00235	0·038	38·7	56·5	0·981	0·685	1·460
0·004	$1·45 \cdot 10^{-4}$	0·00415	0·066	56·5	99·8	1·17	0·566	1·770
0·008	$4·37 \cdot 10^{-5}$	0·00804	0·130	104·9	193·4	1·24	0·543	1·840
0·016	$7·42 \cdot 10^{-6}$	0·01601	0·256	165·3	385·0	1·55	0·430	2·325
0·032	$5·75 \cdot 10^{-7}$	0·03200	0·512	208·1	769·5	2·46	0·271	3·690
0·040	$1·95 \cdot 10^{-7}$	0·04000	0·640	217·8	962·1	2·94	0·226	4·425
0·050	$3·31 \cdot 10^{-8}$	0·05000	0·800	239·2	1203·0	3·34	0·199	5·130
0·060	$6·03 \cdot 10^{-10}$	0·05998	0·960	241·0	1443	3·98	0·167	5·990
$c_{gm} = 0·125$								
0·0000	$1·48 \cdot 10^{-3}$	0·00148	0·0119	33·3	35·6	0·357	0·936	1·07
0·001	$1·02 \cdot 10^{-3}$	0·00202	0·0162	43·0	48·6	0·377	0·885	1·13
0·005	$2·95 \cdot 10^{-4}$	0·00530	0·0424	78·5	127·5	0·540	0·616	1·625
0·01	$1·15 \cdot 10^{-4}$	0·01012	0·0810	155·5	243·5	0·521	0·639	1·565
0·02	$3·09 \cdot 10^{-5}$	0·02003	0·160	249	482	0·643	0·517	1·935
0·04	$7·76 \cdot 10^{-6}$	0·04000	0·320	385	963	0·831	0·400	2·50
0·06	$1·41 \cdot 10^{-6}$	0·06000	0·480	452	1442	1·06	0·313	3·195
0·08	$5·37 \cdot 10^{-7}$	0·08000	0·640	475	1924	1·35	0·247	4·05
0·10	$7·42 \cdot 10^{-8}$	0·10000	0·800	514	2405	1·56	0·214	4·67
0·12	$3·39 \cdot 10^{-9}$	0·12000	0·960	537	2888	1·79	0·186	5·38
$c_{gm} = 0·25$								
0·0000	$2·95 \cdot 10^{-3}$	0·00295	0·0118	59·4	71·0	0·199	0·837	1·195
0·001	$2·46 \cdot 10^{-3}$	0·00346	0·0138	66·1	83·2	0·209	0·796	1·256
0·005	$1·20 \cdot 10^{-3}$	0·0062	0·0248	114	149	0·217	0·766	1·305
0·010	$5·25 \cdot 10^{-4}$	0·0105	0·0420	188	253	0·223	0·744	1·345
0·03	$1·18 \cdot 10^{-4}$	0·0301	0·1204	425	724	0·283	0·587	1·705
0·06	$1·62 \cdot 10^{-5}$	0·06	0·24	675	1440	0·356	0·469	2·13
0·09	$6·03 \cdot 10^{-6}$	0·09	0·36	858	2165	0·419	0·397	2·52
0·12	$2·34 \cdot 10^{-6}$	0·12	0·48	978	2890	0·491	0·338	2·96
0·12	$2·34 \cdot 10^{-6}$	0·12	0·48	996	2890	0·482	0·344	2·91
0·15	$8·32 \cdot 10^{-7}$	0·15	0·60	1075	3610	0·559	0·298	3·36
0·18	$3·80 \cdot 10^{-7}$	0·18	0·72	1080	4330	0·667	0·250	4·00
0·21	$1·12 \cdot 10^{-7}$	0·21	0·84	1130	5030	0·744	0·225	4·45
0·24	$7·58 \cdot 10^{-9}$	0·24	0·96	1210	5770	0·794	0·210	4·76
0·25	$3·63 \cdot 10^{-12}$	0·247	1·00	1180	5940	0·838	0·199	5·02

Fig. 1 zeigt den Verlauf des gefundenen osmotischen Druckes p in Abhängigkeit von der relativen Kationenkonzentration α_k; er ist für alle Konzentrationen c_{gm} ähnlich, wie er schon früher festgestellt worden ist. Dieser Verlauf kann durch eine einfache Beziehung wiedergegeben werden. Trägt man nämlich α_k/p gegen α_k auf (Fig. 2), so erhält man Geraden. Die Abweichungen der gefundenen Werte

können auf Versuchsfehler zurückgeführt werden, die besonders für die niederen α_k-Werte größer angenommen werden müssen als für die höheren. Hieraus ergibt sich die Gleichung:

$$\frac{\alpha_k}{p} = a\alpha_k + b. \tag{1}$$

Für die Konstanten a und b gilt:

$$b = \lim_{\alpha_k \to 0} \frac{\alpha_k}{p} = \left(\frac{\alpha_k}{p}\right)_0 \tag{2}$$

und
$$a = \lim_{\alpha_k \to 1} \frac{\alpha_k}{p} - \lim_{\alpha_k \to 0} \frac{\alpha_k}{p} = \left(\frac{\alpha_k}{p}\right)_1 - \left(\frac{\alpha_k}{p}\right)_0 = \left(\frac{1}{p}\right)_1 - \left(\frac{\alpha_k}{p}\right)_0. \tag{3}$$

Hierbei bedeutet $\alpha_k \to 0$, daß die Konzentration der Kationen bei konstanter Konzentration c_{gm} der Säure gegen 0 geht, $\alpha_k \to 1$, daß das polyacrylsaure Salz stöchiometrischer Zusammensetzung vorliegt. Es ist für unsere Betrachtung ohne Bedeutung, daß der Grenzwert $(\alpha_k/p)_0$ im Rahmen unserer Versuche experimentell nicht realisierbar ist[1]). Die Grenzwerte von α_k/p für $\alpha_k \to 0$ und $\alpha_k \to 1$ finden sich in der Tabelle 2. b ist gleichzeitig der Cotangens des Winkels, unter dem die Kurven des osmotischen Druckes in Fig. 1 in den Nullpunkt einmünden. Die b-Werte zeigen eine sehr einfache Abhängigkeit von

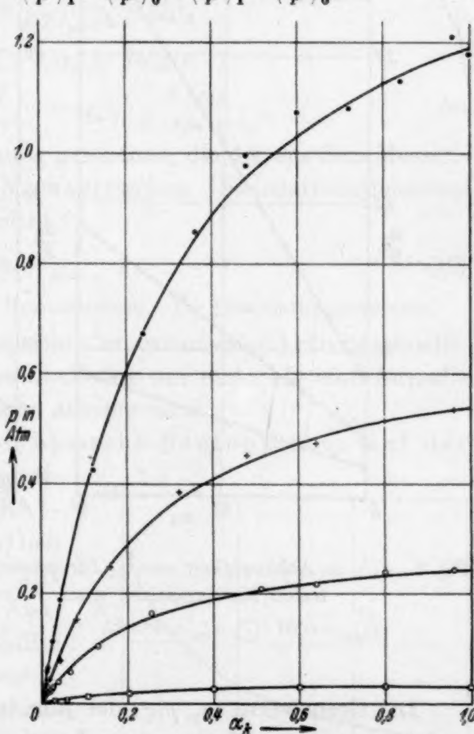


Fig. 1. Der osmotische Druck wässeriger Lösungen der sauren bis neutralen Natriumsalze einer Polyacrylsäure ($P = 340$) in Abhängigkeit von der relativen Kationenkonzentration α_k. ($c_{gm} = 0{\cdot}01$: ⊡, $c_{gm} = 0{\cdot}0625$: ⊙, $c_{gm} = 0{\cdot}125$: +, $c_{gm} = 0{\cdot}25$: •.) Die ausgezogenen Kurven sind nach Beziehung (5) mit Hilfe der Konstanten der Tabelle 2 berechnet.

[1]) Der erste Punkt jeder Meßreihe ist der osmotische Druck einer wässerigen Lösung der freien Polyacrylsäure; für diese Lösungen ist

$$\alpha_k = h/c_{gm} > 0.$$

c_{gm}; b und c_{gm} sind umgekehrt proportional, d. h. ihr Produkt ist konstant:

$$b \cdot c_{gm} = \left(\frac{\alpha_k}{p}\right)_0 \cdot c_{gm} = 0{\cdot}05. \tag{4}$$

Der Tangens des Winkels, unter dem die Kurven des osmotischen Druckes p (Fig. 1) in den Nullpunkt einmünden, also $(p/\alpha_k)_0$, ist proportional der Äquivalentkonzentration c_{gm} der Polyacrylsäure (Tabelle 2), ein Ergebnis, das durchaus verständlich ist.

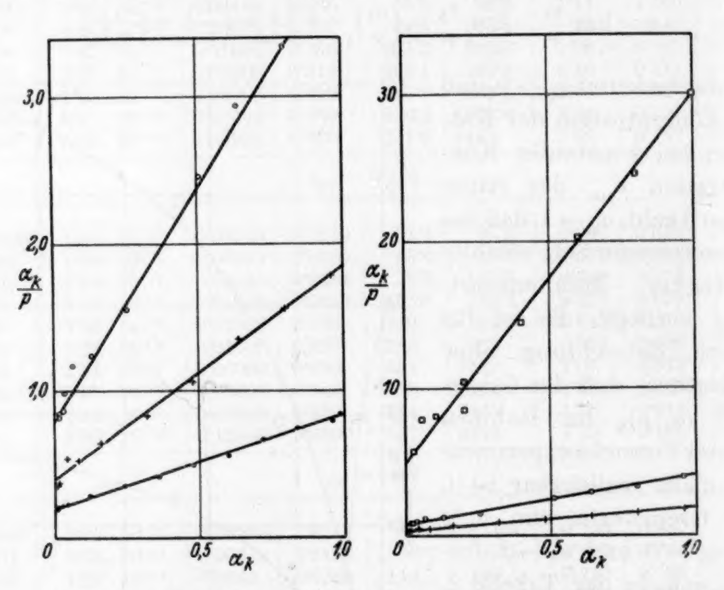


Fig. 2. α_k/p in Abhängigkeit von α_k für wässerige Lösungen von sauren bis neutralen Natriumsalzen einer Polyacrylsäure ($P = 340$).
($c_{gm} = 0{\cdot}01$: ⊡, $c_{gm} = 0{\cdot}0625$: ⊙, $c_{gm} = 0{\cdot}125$: +, $c_{gm} = 0{\cdot}25$: •).

Die Grenzwerte $(\alpha_k/p)_1$ oder ihre reziproken Werte $(p/\alpha_k)_1 = (p)_1$ und ebenso die a-Werte zeigen keine so einfache Abhängigkeit von c_{gm}. Die Grenzwerte des osmotischen Druckes p für $\alpha_k \rightarrow 1$ nehmen stärker als proportional c_{gm} zu, ebenso natürlich auch die Werte von p, die zu jedem bestimmten α_k gehören; wir werden hierauf noch zurückkommen.

Aus der Beziehung (1) ergibt sich:

$$p = \frac{\alpha_k}{b + a\alpha_k}. \tag{5}$$

Nun gilt für den osmotischen Koeffizienten g_0:

$$g_0 = p/\bar{p}, \tag{6}$$

wobei

$$\bar{p} = RT \cdot c_k = RT\, a_k \cdot c_{gm}. \tag{7}$$

$\bar{p}$ = aus der gesamten äquivalenten Kationenkonzentration c_k berechneter osmotischer Druck.

Hieraus folgt sofort:

$$g_0 = \frac{1}{RT\, c_{gm}} \cdot \frac{1}{b + a \cdot a_k} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{1}{b \cdot c_{gm} + a \cdot c_k}. \tag{8}$$

Für $a_k \to 0$ ist:

$$\lim_{a_k \to 0} g_0 = \frac{1}{RT\, c_{gm} \cdot b} = (g_0)_0.$$

Setzen wir noch außerdem $K = b/a$, so folgt:

$$g_0 = (g_0)_0 \cdot \frac{K}{K + a_k} = (g_0)_0 \cdot \frac{K \cdot c_{gm}}{K \cdot c_{gm} + c_k}. \tag{9}$$

Hiermit haben wir eine Beziehung gewonnen, die der aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleiteten MICHAELISschen Dissoziationsgleichung für einbasische Säuren entspricht:

$$\alpha = \frac{k}{k + c_h}, \tag{10}$$

α = Dissoziationsgrad, $c_h = H^+$-Konzentration, k = Dissoziationskonstante.

Dem Dissoziationsgrad α entspricht der osmotische Aktivitätskoeffizient g_0. Es handelt sich hier zweifellos um mehr als eine formelle Analogie. Wir können den Satz aussprechen:

Makromolekulare, polybasische Säuren haben auf das osmotische Verhalten (osmotische Aktivität) einwertiger Kationen einen ähnlichen Einfluß wie einbasische Säuren auf das Verhalten der H^+. In Analogie zur Dissoziationskonstante einbasischer Säuren nennen wir K die „osmotische Dissoziationskonstante" der Salze makromolekularer, polyvalenter Säuren mit monovalenten Basen.

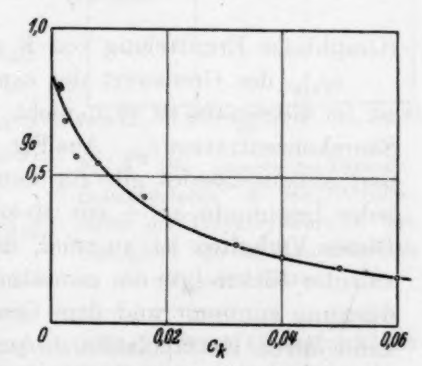


Fig. 3. Osmotischer Koeffizient g_0 der Kationen wässeriger Lösungen der sauren bis neutralen Natriumsalze einer Polyacrylsäure in Abhängigkeit von der äquivalenten Kationenkonzentration c_k ($c_{gm} = 0{,}0625$).

Die Beziehung (9) wollen wir noch näher betrachten. In Fig. 3 ist für eine Säurekonzentration der osmotische Koeffizient g_0 in Abhängigkeit von der Kationen-

konzentration c_k aufgetragen. Die ausgezogene Kurve ist nach Beziehung (9) mit Hilfe der Konstanten der Tabelle 2 berechnet. $(g_0)_0$, der Grenzwert des osmotischen Koeffizienten für $\alpha_k \to 0$, ist kleiner als 1 und unabhängig von der Konzentration c_{gm} der polyvalenten Säure:

$$(g_0)_0 = \frac{1}{RT c_{gm} \cdot b} = 0{\cdot}832,$$ da $c_{gm} \cdot b$ nach Beziehung (4) konstant ist.

Selbstverständlich gilt in bezug auf die experimentelle Realisierbarkeit auch für $(g_0)_0$ das, was über $(\alpha_k/p)_0$ gesagt worden ist. Der osmotische Koeffizient g_0 verhält sich im meßbaren Bereich so, als ob sein Grenzwert kleiner als 1 sei. Dies ist sehr auffallend, da für niedervalente Elektrolyte der Grenzwert der osmotischen Koeffizienten bei zunehmender Verdünnung immer 1 ist.

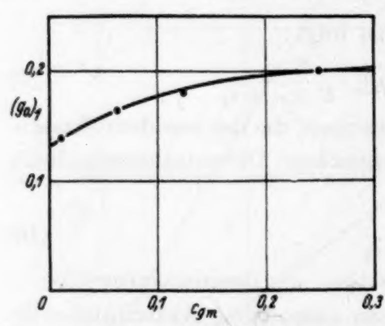


Fig. 4. Der osmotische Koeffizient g_0 für $\alpha_k = 1$ [$(g_0)_1$] in Abhängigkeit von der Konzentration c_{gm} der Polyacrylsäure.

Setzt man

$$(g_0)_0/2 = (g_0)_m,$$

so folgt hieraus:

$$(\alpha_k)_m = K.$$

Für den „mittleren osmotischen Koeffizienten" $(g_0)_m$ ist also die zugehörige relative Kationenkonzentration numerisch gleich der „osmotischen Dissoziationskonstanten" K. (Graphische Ermittelung von K aus Fig. 3.)

$(g_0)_1$, der Grenzwert des osmotischen Koeffizienten für $\alpha_k \to 1$, ist im Gegensatz zu $(g_0)_0$ nicht unabhängig von der grundmolaren Säurekonzentration c_{gm}. Aus Fig. 4 geht vielmehr hervor, daß $(g_0)_1$ — und entsprechendes gilt für den osmotischen Koeffizienten g_0 für jedes bestimmte α_k — mit sinkender Konzentration c_{gm} abnimmt. Dieses Verhalten ist anormal, da bei wässerigen Lösungen niedervalenter Elektrolyte der osmotische Koeffizient mit wachsender Verdünnung zunimmt und dem Grenzwert 1 zustrebt. Aus der Fig. 4 kann durch Extrapolation — unter der Voraussetzung, daß dieses Verfahren statthaft ist — ein Grenzwert für unendliche Verdünnung erhalten werden:

$$\lim_{c_{gm} \to 0} (g_0)_1 = 0{\cdot}13. \tag{11}$$

Für das polyacrylsaure Natrium stöchiometrischer Zusammensetzung ($\alpha_k \to 1$) ergibt sich also in wässeriger Lösung bei unendlicher

Verdünnung ($c_{gm} \to 0$) ein osmotischer Koeffizient der Kationen von 0·13, d. h. nur etwa $^1/_7$ der einwertigen Kationen sind osmotisch wirksam.

Für die Beziehung (9) kann noch eine graphisch leicht darstellbare Form angegeben werden, mit deren Hilfe insbesondere die Grenzwerte $(g_0)_0$ und $(g_0)_1$ leicht ermittelt werden können. Trägt man nämlich $1/g_0$ gegen α_k auf, so ergeben sich nach

$$\frac{1}{g_0} = \frac{1}{(g_0)_0} \cdot \left(1 + \frac{\alpha_k}{K}\right). \tag{12}$$

Geraden und damit eine einfache Bestimmungsmöglichkeit der Konstanten $(g_0)_0$ und K. Diese Darstellung ist natürlich derjenigen nach Beziehung (1) gleichwertig.

Die „osmotische Dissoziationskonstante" K ist, wie der Grenzwert $(g_0)_1$, mit dem sie durch die Gleichung

$$K = \frac{(g_0)_1}{(g_0)_0 - (g_0)_1} \tag{13}$$

verbunden ist, von der Konzentration c_{gm} der Polyacrylsäure abhängig. Wie für $(g_0)_1$, so läßt sich auch für K unter der Annahme, daß die Extrapolation erlaubt ist, ein Grenzwert für unendliche Verdünnung, also $c_{gm} \to 0$, angeben (Fig. 5, ferner Tabelle 2):

$$\lim_{c_{gm} \to 0} K = K_0 = 0·185.$$

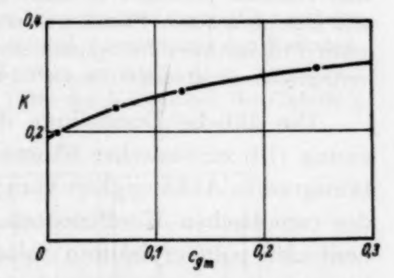


Fig. 5. Die „osmotische Dissoziationskonstante" K des Natriumsalzes der Polyacrylsäure in Abhängigkeit von der Konzentration c_{gm} der Säure.

Aus diesem Grenzwert von K läßt sich, da $(g_0)_0$ von c_{gm} unabhängig ist, nach Beziehung (9) eine Grenzfunktion für unendliche Verdünnung ($c_{gm} \to 0$) angeben:

$$g_0 = (g_0)_0 \cdot \frac{K_0}{K_0 + \alpha_k}. \tag{9a}$$

Die Kurve, die dieser Gleichung entspricht, ist in Fig. 7 gestrichelt eingezeichnet. Die Berechtigung zur Aufstellung dieser Grenzfunktion muß durch Messungen in noch verdünnteren Lösungen geprüft werden.

Die Abhängigkeit der „osmotischen Dissoziationskonstanten" K von c_{gm} ist erheblich, eine Formulierung dieser Abhängigkeit auf Grund der bisher vorliegenden Versuche nicht möglich; dasselbe gilt für die Abhängigkeit von $(g_0)_1$ von c_{gm}.

Tabelle 2. Grenzwerte und Konstanten der für den osmotischen Druck wässeriger Lösungen von sauren bis neutralen polyacrylsauren Natriumsalzen abgeleiteten Beziehungen.

$b \cdot c_{gm} = 0{\cdot}05, \ (g_0)_0 = 0{\cdot}832, \ (g_0)_m = 0{\cdot}416.$

c_{gm}	$b = (\alpha_k/p)_0$	$(p/\alpha_k)_0$	$(\alpha_k/p)_1$	$(p)_1$ in Atm.	a	K	$(g_0)_1$
0·000	—	—	—	—	—	0·185	0·130
0·010	5·00	0·20	30·00	0·033	25·00	0·200	0·139
0·0625	0·80	1·25	4·10	0·244	3·30	0·242	0·163
0·125	0·40	2·50	1·85	0·541	1·45	0·276	0·180
0·250	0·20	5·00	0·84	1·190	0·64	0·313	0·200

In letzterem Falle könnte man versucht sein, die Formeln anzuwenden, die die Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten bzw. des osmotischen Druckes homöopolarer, makromolekularer Stoffe in homöopolaren Lösungsmitteln von der Konzentration wiedergeben[1]). Da für $\alpha_k \to 1$, wie für jedes bestimmte α_k, der Dissoziationszustand bei variablem c_{gm} in erster Näherung als gleichartig angenommen werden kann, so könnte man vermuten, daß der Verlauf von $(g_0)_1$ durch die fadenförmigen Makromoleküle der Polyacrylsäure in ähnlichem Sinne beeinflußt werden könnte, wie der osmotische Druck in Lösungen homöopolarer, fadenförmiger Makromoleküle beeinflußt wird. Es sei hier daran erinnert, daß es gelungen ist, die spezifische Viscosität wässeriger Lösungen der Polyacrylsäuren und ihrer Salze in ionale und makromolekulare Faktoren zu zerlegen[2]). Eine ähnliche Zerlegung des osmotischen Druckes bzw. des osmotischen Koeffizienten $(g_0)_1$ hat sich auf Grund der vorliegenden experimentellen Daten nicht verwirklichen lassen.

Die übliche Darstellung der MICHAELISschen Dissoziationsgleichung (10) einbasischer Säuren ist die Dissoziationskurve (Dissoziationsgrad in Abhängigkeit vom p_h). Man kann auch die Gleichung (9) des osmotischen Koeffizienten wässeriger Lösungen der sauren bis neutralen polyacrylsauren Salze einwertiger Kationen in diese Form bringen, wenn man entsprechend dem Wasserstoffexponenten p_h einen Kationenexponenten einführt:

$$c_h = 10^{-p_h} \qquad p_h = \text{Wasserstoffexponent} \qquad (14)$$

$$c_k = 10^{-p_k} \qquad p_k = \text{Kationenexponent} \qquad (15)$$

$$c_{gm} = 10^{-p_{gm}} \qquad p_{gm} = \text{Säureexponent}.$$

Für die relative Kationenkonzentration α_k ergibt sich hieraus:

$$\alpha_k = \frac{c_k}{c_{gm}} = 10^{-(p_k - p_{gm})} = 10^{p_{gm} - p_k}.$$

[1]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317. [2]) W. KERN, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 283.

Aus Beziehung (9) folgt dann:

$$g_0 = (g_0)_0 \cdot \frac{K}{K + 10^{p_{gm} - p_k}} = (g_0)_0 \cdot \frac{K \cdot c_{gm}}{K \cdot c_{gm} + 10^{-p_k}}. \tag{16}$$

Die hieraus sich ergebenden „osmotischen Dissoziationskurven" sind in den Fig. 6 (g_0 in Abhängigkeit vom Logarithmus der Kationenkonzentration c_k) bzw. 7 (g_0 in Abhängigkeit vom Logarithmus der relativen Kationenkonzentration α_k) eingezeichnet; die ausgezogenen Kurven sind berechnet. In Fig. 7 ist noch die für $K_0 = \lim_{c_{gm} \to 0} K$

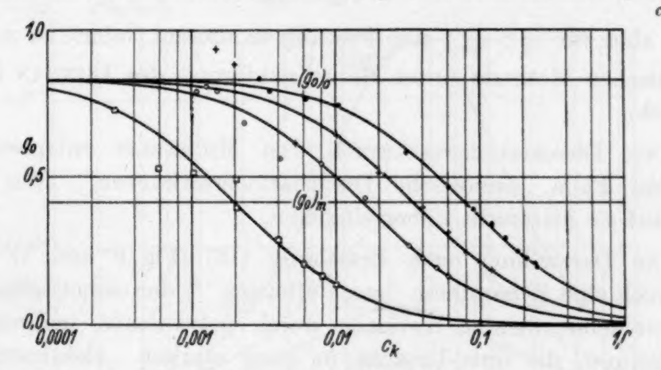


Fig. 6. Der osmotische Koeffizient g_0 wässeriger Lösungen von sauren bis neutralen polyacrylsauren Natriumsalzen in Abhängigkeit vom Logarithmus der Kationenkonzentration c_k. ($c_{gm} = 0{\cdot}01$: ⊡, $c_{gm} = 0{\cdot}0625$: ⊙, $c_{gm} = 0{\cdot}125$: +, $c_{gm} = 0{\cdot}25$: •.) Die ausgezogenen Kurven sind nach (9) mit Hilfe der Konstanten der Tabelle 2 berechnet.

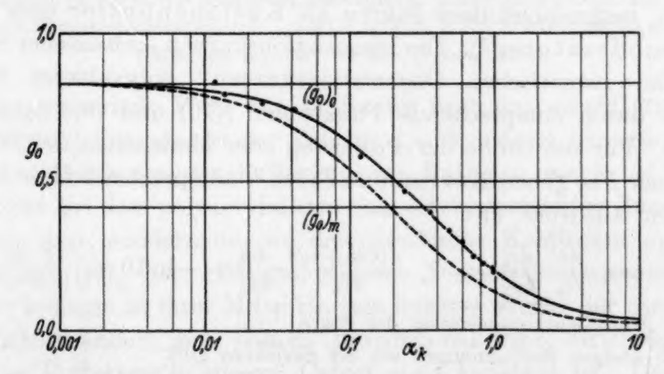


Fig. 7. Der osmotische Koeffizient g_0 wässeriger Lösungen von sauren bis neutralen polyacrylsauren Natriumsalzen in Abhängigkeit vom Logarithmus der relativen Kationenkonzentration α_k ($c_{gm} = 0{\cdot}25$: •). Die ausgezogene Kurve ist nach (9) mit Hilfe der Konstanten der Tabelle 2 berechnet. Die gestrichelte Kurve ist die nach (9a) berechnete Grenzfunktion für $c_{gm} \to 0$, also für unendliche Verdünnung.

berechnete Grenzfunktion (9a) für unendliche Verdünnung eingetragen. Die „osmotischen Dissoziationskurven" wässeriger Lösungen von sauren bis neutralen polyacrylsauren Natriumsalzen sind wie die „Dissoziationskurven" einbasischer Säuren sehr übersichtlich und geben einen guten Überblick über das osmotische Verhalten der Salze polyvalenter Säuren. Man kann aus ihnen $(g_0)_0$, $(g_0)_m$ und K ablesen. Der Verlauf der Kurven ist bisher nur geprüft für

$$0 < c_k \leqq c_{gm},$$

nicht aber für $c_k > c_{gm}$; eine Prüfung in diesem Gebiet ist nach der osmotischen Methode unter Berücksichtigung des DONNAN-Effektes möglich.

Den Dissoziationsrestkurven von MICHAELIS entsprechen in unserem Falle „osmotische Dissoziationsrestkurven". Wir wollen aber auf sie hier nicht näher eingehen.

Die Darstellung nach Beziehung (16) (Fig. 6 und 7) erlaubt nun auch eine Behandlung der „Pufferung"[1]) der osmotischen Wirksamkeit monovalenter Kationen durch polyvalente, makromolekulare Säuren, die ihre Ursache in einer starken „elektrostatischen Inaktivierung" der monovalenten Kationen durch polyvalente Anionen hat. Diese Pufferung der Kationen durch polyvalente Säuren kann mit der Pufferung der Wasserstoffionen in Lösungen von Säuren und ihren Salzen verglichen werden. Wir bezeichnen deshalb polyvalente, makromolekulare Säuren als Kationenpuffer oder Kationenmoderatoren[2]). Die Dissoziationskurven einbasischer Säuren und die „osmotischen Dissoziationskurven" polyvalenter Säuren können durch entsprechende Funktionen [(10) und (9)] dargestellt werden. Für die Größe der Pufferung oder Moderation der Wasserstoffionen Pu_h geben KOPPEL und SPIRO[2]) entsprechend ihrer Definition den Ausdruck an:

$$Pu_h = -c_s \cdot \frac{d\alpha}{dc_h} \cdot \frac{dc_h}{dp_h} = -c_s \cdot \frac{d[k/(k+c_h)]}{dc_h} \cdot \frac{dc_h}{dp_h} = -\ln 10 \cdot c_s \cdot \frac{k \cdot c_h}{(k+c_h)^2}. \quad (17)$$

c_s = Äquivalentkonzentration der Säure.

Alle übrigen Bezeichnungen wie bei Beziehung (10).

---

[1]) W. KERN, Z. physik. Chem. (A) 181 (1938) 278. Angew. Chem. 51 (1938) 568. Ferner Internationaler Kongreß für Chemie in Rom 1938, II, 292.

[2]) In Analogie zu der Bezeichnung Wasserstoffionenpuffer bzw. -moderatoren, KOPPEL und SPIRO, Biochem. Z. 65 (1914) 407.

Ebenso erhält man für die Pufferung oder Moderation der monovalenten Kationen Pu_k durch polyvalente, makromolekulare Säuren:

$$Pu_k = -c_{gm} \cdot \frac{dg_0}{d\alpha_k} \cdot \frac{d\alpha_k}{dp_k} = -\ln 10 \cdot c_{gm} \cdot (g_0)_0 \cdot \frac{K \cdot \alpha_k}{(K+\alpha_k)^2}. \qquad (18)$$

Es ist für:

$\alpha_k \to 0 \qquad Pu_k = 0,$

$\alpha_k = K \qquad Pu_k = -\ln 10 \cdot c_{gm} \cdot (g_0)_0 \cdot \frac{1}{4} = -0{\cdot}576 \cdot c_{gm} \cdot (g_0)_0 = -0{\cdot}478 \cdot c_{gm},$

$\alpha_k = 1 \qquad Pu_k = -\ln 10 \cdot c_{gm} \cdot (g_0)_0 \cdot \frac{K}{(K+1)^2} = -0{\cdot}478 \cdot c_{gm} \cdot \frac{K}{(K+1)^2},$

$\alpha_k \to \infty \qquad Pu_k = 0.$

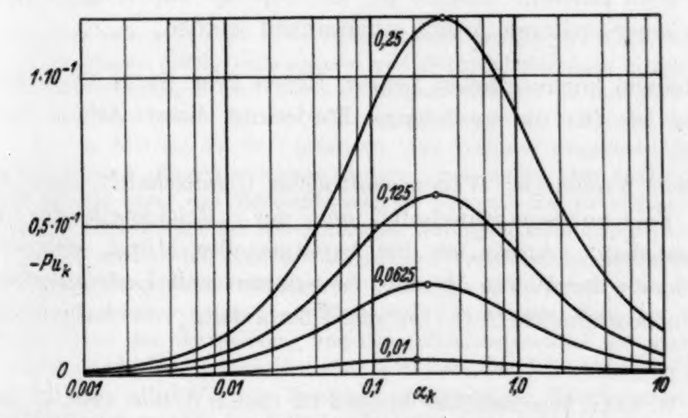


Fig. 8. Die Pufferung Pu_k [nach Gleichung (18)] der Kationen in wässerigen Lösungen der sauren bis neutralen *Na*-Salze der Polyacrylsäure in Abhängigkeit vom Logarithmus der relativen Kationenkonzentration (Kationenexponent) für vier verschiedene Säurekonzentrationen ($c_{gm} = 0{\cdot}01$, $0{\cdot}0625$, $0{\cdot}125$, $0{\cdot}25$). Das Maximum der Pufferung ($\alpha_k = K$) ist mit ⊙ bezeichnet.

Der maximale Wert der Pufferung liegt da, wo dg_0/dp_k einen Wendepunkt hat; das ist der Fall für $\alpha_k = K$. Es ist bemerkenswert, daß das Maximum der Pufferung der Kationen nicht bei $\alpha_k \to 1$, also nicht bei dem polyacrylsauren Salz stöchiometrischer Zusammensetzung liegt, sondern da, wo der osmotische Koeffizient g_0 seinen Mittelwert $(g_0)_m$ hat. Die osmotischen Dissoziationskurven (Fig. 6 und 7) besitzen in ihrer Mitte ein fast lineares Stück; der osmotische Koeffizient ändert sich nahezu proportional $\log c_k$ bzw. $\log \alpha_k$, so daß die Pufferung in diesem Gebiet etwa konstant ist. Da K mit wachsendem c_{gm} zunimmt (Fig. 5), so verschiebt sich das Maximum der Pufferung mit zunehmender Konzentration der Säure nach höheren α_k-Werten. Der Verlauf der Pufferungskurven ist aus Fig. 8 ersichtlich.

Die Bedeutung der Pufferung der Kationen durch polyvalente Säuren liegt insbesondere auf biologischem Gebiet [1]). Natürliche, polyvalente Säuren sind in größerer Zahl bekannt (Polynucleinsäuren, Polysaccharidsäuren). Sie geben dem Organismus die Möglichkeit der Regulierung der Aktivität der Kationen, ihres osmotischen Druckes und vermutlich auch ihrer katalytischen Wirksamkeit, die bei mehrwertigen Metallionen sicher vorhanden ist; dabei ist zu bedenken, daß die elektrostatische Inaktivierung mehrwertiger Ionen noch erheblich stärker ist, als diejenige einwertiger. Hierauf soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. STAUDINGER, möchte ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit herzlich danken.

Der „Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft“, der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ und der „Reichsstelle für Wirtschaftsausbau“, danke ich für bereitgestellte Mittel, ebenso den Direktionen der Werke Höchst, Leverkusen und Ludwigshafen der I. G. Farbenindustrie A.G. für die Überlassung von Ausgangsmaterialien.

---

[1]) W. KERN, Internationaler Kongreß für Chemie in Rom 1938, II, 292.

Die erste Dissoziation der Kohlensäure.

Von

Yrjö Kauko und Helli Elo.

(Aus dem Propädeutisch-chemischen Institut der Universität zu Helsinki.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

Eingegangen am 27. 4. 39.)

Die sogenannte scheinbare erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure ist von vielen Verfassern durch Leitfähigkeits- und Potentialmessungen in den wässerigen Kohlensäurelösungen und durch Potentialmessungen in den Bicarbonatlösungen bestimmt worden. Es wird z. B. für die Konstante in Europa der Wert $3{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ und in Amerika $4{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ gefunden. Die Verfasser vergleichen die Leitfähigkeitsmessungen der verschiedenen Autoren und stellen eine ausgezeichnete Übereinstimmung unter den Meßergebnissen der europäischen zuverlässigen Forscher fest; die Meßresultate der amerikanischen Autoren können dagegen vielleicht dadurch erklärt werden, daß unter den angegebenen Versuchsbedingungen Anomalitäten auftreten. Die potentiometrischen Methoden von vielen europäischen Autoren sind wieder deswegen verdächtigt worden, weil der absolute Wert der Wasserstoffionenaktivität der Bezugslösung und das Diffusionspotential der gemessenen Kette unsicher sind. Die Verfasser benutzen jetzt nach dem Vorschlage von Kauko und Airola eine mit 100% igem Kohlendioxyd gesättigte Bicarbonatlösung als Bezugslösung und berechnen das Diffusionspotential nach einer empirischen Formel von Airola. Es werden dann die Konstanten aus mehreren (zwölf) Versuchen Carlbergs berechnet und eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den durch Leitfähigkeitsmessungen gefundenen Werten festgestellt.

In den Arbeiten von Duncan A. MacInnes und Donald Belcher[1]), ebenso wie von Y. Kauko[2]) sind die Werte der ersten sogenannten scheinbaren Dissoziationskonstante der Kohlensäure zusammengestellt. Auf Grund der sehr genauen und zuverlässigen Messungen finden wir in der Literatur für die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure

$$k_s = \frac{\overline{\overline{H^+}} \cdot \overline{\overline{HCO_3^-}}}{\overline{CO_2} + \overline{H_2CO_3}},$$

wo $\overline{\overline{H^+}}$ usw. die betreffenden Aktivitäten und $\overline{CO_2}$ die betreffenden

[1]) D. A. MacInnes und D. Belcher, The thermodynamic ionization constants of carbonic acid at 38° from electromotive force measurements. J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1683. [2]) Y. Kauko, Zur Kenntnis der ersten Dissoziationskonstante des Kohlensäuregleichgewichtes. Ann. Acad. Sci. fenn. (A) **39** (1934) Nr. 3.

Konzentrationen bedeuten, die Werte 3·5 · 10^{-7} und 4·5 · 10^{-7} bei 25° C. In allerletzter Zeit wird der Wert 3·5 · 10^{-7} von KAUKO und CARLBERG[1]) und der Wert 4·5 · 10^{-7} von MACINNES und BELCHER[2]), weiter von SHEDLOVSKY und MACINNES[3]), ebenso wie von CURRY und HAZELTON[4]) bestätigt. Dagegen wird aber die scheinbare erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure im schweren Wasser (D_2O) von CURRY und HAZELTON (loc. cit.) zu 1·68 · 10^{-7} gefunden.

Bei der Bestimmung der k_s-Werte sind sowohl Potential- wie Leitfähigkeitsmessungen angewandt worden. Der Wert 4·5 · 10^{-7} wird hauptsächlich von den amerikanischen Autoren und 3·5 · 10^{-7} von europäischen Verfassern gefunden. Unter den europäischen Verfassern hat nur WILKE[5]) auch höhere Werte für k_s ermittelt. Diese werden aber von ihm selbst verworfen, von MACINNES und SHEDLOVSKY[3]) jedoch angenommen. Da die Messungen von WILKE (loc. cit.) die Frage von einem neuen Standpunkte aus beleuchten lassen, sind die Leitfähigkeitsmessungen der Kohlensäurelösungen der Literatur von KAUKO[6]) folgenderweise miteinander verglichen:

Die Arbeit von WILKE (loc. cit.) gibt verschiedene Werte für die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure an. In der Tat hat WILKE zwei verschiedene Versuchsserien für die Bestimmung der ersten Kohlensäuredissoziation ausgeführt, von denen er die eine Serie für falsch erklärt und die andere als richtig betrachtet.

MACINNES und SHEDLOVSKY (loc. cit.) dagegen sind über die Richtigkeit der Versuchsserien von WILKE entgegengesetzter Meinung als WILKE selbst. Dieses beruht zum Teil darauf, daß die Forscher die Versuchsergebnisse von WILKE verschieden bearbeiten. Die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure enthält nämlich außer der spezifischen und molaren Leitfähigkeit der Kohlensäurelösung, welche von jedem Autor experimentell ermittelt wurden, noch die

---

[1]) Y. KAUKO und J. J. CARLBERG, Die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen. Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 11.
[2]) D. A. MACINNES und D. BELCHER, The thermodynamic ionization constants of carbonic acid. J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2630.
[3]) TH. SHEDLOVSKY und D. A. MACINNES, The first ionization constants of carbonic acid 0° to 38° from conductance measurements. J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1705.
[4]) J. CURRY und C. L. HAZELTON, The first thermodynamic ionization constant of deuteriocarbonic acid at 25°. J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 2773.
[5]) E. WILKE, Zur Kenntnis der wässerigen Kohlensäurelösungen. Z. anorg. allg. Chem. **119** (1921) 365.
[6]) Y. KAUKO, Eigenartiges Verhalten der wässerigen Kohlensäurelösungen. Suomen Kemistilehti B. **1935**, 11.

molare Leitfähigkeit der Kohlensäure bei vollständiger Dissoziation. Diese wird oft aus den Messungen anderer Autoren berechnet und fällt recht verschieden aus. Aus diesem Grunde wird die folgende Art bei der Bearbeitung der Leitfähigkeitsmessungen in den wässerigen Kohlensäurelösungen empfohlen:

Die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure wird ja aus der folgenden Gleichung berechnet:

$$k_s = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c, \tag{1}$$

und

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_g}$$

wenn Λ die molare Leitfähigkeit der Kohlensäure und Λ_g die molare Leitfähigkeit der Kohlensäure bezogen auf 1 Mol des dissoziierten Teiles der Kohlensäure bedeuten. c gibt die molare Konzentration der Kohlensäure an.

Der Gleichung (1) kann folgende Form gegeben werden:

$$c \cdot \Lambda - \frac{1}{\Lambda} \cdot k_s \cdot \Lambda_g^2 + k_s \cdot \Lambda_g = 0,$$

oder wenn wir schreiben:

$$y = c\Lambda = s \text{ (spez. Leitfähigkeit)},$$

$$x = \frac{1}{\Lambda} = \frac{c}{\lambda},$$

$$a = k_s \Lambda_g^2 \quad \text{und} \quad b = k_s \cdot \Lambda_g,$$

so erhalten wir:

$$y = ax - b. \tag{2}$$

y und x stellen die experimentell ermittelten Werte der verschiedenen Verfasser und die Gleichung (2) stellt eine Gerade dar, aus der sich graphisch $a = dy/dx$ entnehmen läßt. Dann ermittelt sich leicht der Wert von k_s, wenn Λ_g bekannt ist.

In der Beziehung

$$k_s = \frac{dy/dx}{\Lambda_g^2}$$

stellt also dy/dx den Teil des k_s-Wertes dar, der von jedem Verfasser selbst experimentell gemessen wird. Es sollen folglich die Werte von dy/dx bei verschiedenen Verfassern miteinander verglichen werden. Es werden diese aus den Versuchen vieler Autoren berechnet, und dabei wird tatsächlich gefunden, daß die Messungen von WALKER und CORMACK[1]) und KENDALL[2]) vollkommen übereinstimmende Werte

[1]) J. WALKER und W. CORMACK, The dissociation of very weak acids. J. chem. Soc. London 77 (1900) 5. [2]) J. KENDALL, The specific conductivity of pure water in equilibrium with atmospheric carbon dioxide. J. Amer. chem. Soc. 38 (1916) 1480.

geben und daß diese zum Teil von der Arbeit WILKEs (loc. cit.) unterstützt werden. Es wird jetzt aus allen Versuchsserien von WILKE ebenso wie aus den Versuchen von SHEDLOVSKY und MACINNES (loc. cit.) der Wert für dy/dx berechnet. Alle diese Werte sind in der Tabelle 1 und graphisch in der Fig. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. $dy/dx \cdot 100$.

	40°	38°	30°	25°	18°	15°	0°
WILKE, I	9·4	—	6·6	5·42	3·78	—	—
„ II	11·2	—	8·6	7·26	5·41	—	—
WALKER, CORMACK, KENDALL	—	—	—	5·42	3·97	—	1·55
SHEDLOVSKY und MACINNES	—	10·45	—	6·68	—	4·24	1·61

An Hand dieser graphischen Darstellung läßt sich nun feststellen, daß die Versuche von WILKE in zwei Versuchsserien zerfallen, von denen die niedrigeren Werte mit großen Elektroden, die sich auf bedeutendem Abstande voneinander befinden, und die größeren Werte mit kleinen Elektroden, die auf kurzem Abstande voneinander liegen, erhalten wurden. In dem ersten Falle sind die Messungen schnell nach dem Gasdurchleiten ausgeführt worden, in dem zweiten Falle ist die Lösung zuerst längere oder kürzere Zeit stehengeblieben. Die Veränderung der Leitfähigkeit der wässerigen Kohlensäurelösung mit der Zeit wird durch einen Versuch bei 40° C derart ermittelt, daß dy/dx bei sofortigen Messungen den Wert $9·4 \cdot 10^{-2}$

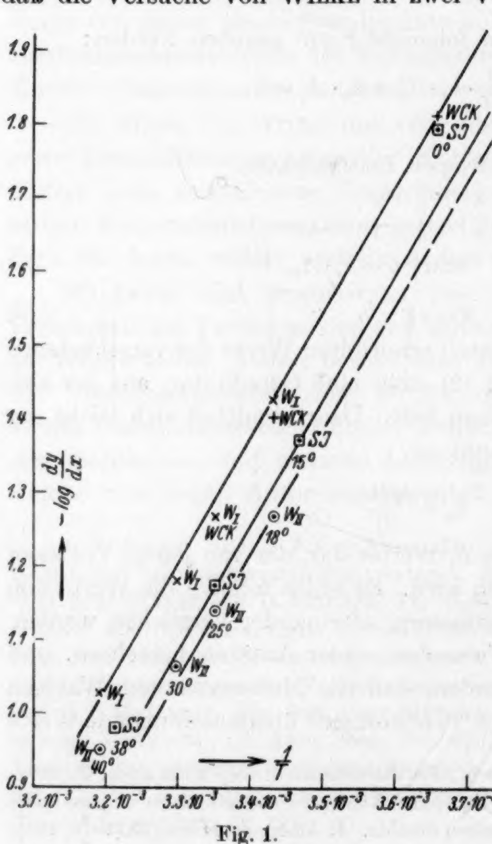


Fig. 1.

und nach 3 Stunden $13^{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$ erhielt. Nach WILKE (loc. cit.) nimmt die Leitfähigkeit einer wässerigen Kohlensäurelösung bei gleichbleibender Konzentration allein beim Stehen zu, die Veränderung wird durch Licht, elektrische Ströme und Metalloberflächen beschleunigt.

SHEDLOVSKY und MACINNES (loc. cit.) arbeiteten nun mit dicht aneinanderliegenden Elektroden. Sie lösen in dem Elektrodengefäß langsam Kohlensäure auf und führen dann zum Schluß die Leitfähigkeitsmessungen aus. Es ist einleuchtend, daß die Arbeitsweise von SHEDLOVSKY und MACINNES derjenigen der zweiten Versuchsserie von WILKE sehr ähnlich ist. Nach WILKE müßten also die dy/dx-Werte von SHEDLOVSKY und MACINNES entschieden höher liegen als die Werte von KENDALL und WILKE (I. Serie). Dieses ist auch der Fall, die Werte von WILKE (II. Serie) liegen höher als diejenigen von SHEDLOVSKY und MACINNES, aber dieses kann dadurch erklärt werden, daß die katalytischen Einwirkungen bei WILKE stärker gewesen sind als bei SHEDLOVSKY und MACINNES oder dadurch, daß die Einwirkungszeit bei jenem länger als bei diesen gewesen ist.

Die dy/dx-Werte von SHEDLOVSKY, MACINNES und KENDALL fallen bei 0° C beinahe zusammen. Dieses dürfte so ausgelegt werden, daß die Geschwindigkeit der Veränderung der wässerigen Kohlensäurelösung mit der sinkenden Temperatur abnimmt. Bei 0° ist die Veränderung so langsam, daß es gleichgültig ist, ob man nach KENDALL oder SHEDLOVSKY und MACINNES arbeitet.

Die Messungen sind von SHEDLOVSKY und MACINNES mit größter Sorgfalt ausgeführt worden, es ist aber sehr zweifelhaft, ob die Werte von diesen Verfassern sich auf ein Gleichgewichtssystem beziehen. Im Gegenteil, wenn man Fig. 1 betrachtet, gewinnt man den Eindruck, daß die Messungen von SHEDLOVSKY und MACINNES in einem noch veränderlichen Systeme ausgeführt worden sind, weil doch WILKE noch größere Werte für dy/dx erhalten hat. Die Einzelbestimmungen von SHEDLOVSKY und MACINNES können dessenungeachtet übereinstimmende Werte geben, weil sie schließlich unter gleichen Bedingungen und in ungefähr gleicher Zeit ausgeführt werden. Gegen die potentiometrischen Bestimmungen von MACINNES und BELCHER sind von KAUKO wieder einige Bedenken geäußert worden, weil das Extrapolieren der Werte auf unendliche Verdünnung nach der Art von MACINNES und BELCHER unsicher sei. Da die Kohlensäuresättigung der potentiometrisch zu messenden Lösungen in der Arbeit von diesen Forschern derart ausgeführt wird, daß das Gas nur die

Oberfläche der Lösung streift, so sind gerade die Bedingungen der Versuchsserie II von WILKE erfüllt. Es ist folglich nicht ausgeschlossen, daß die Werte dieser Versuchsserie auf diese Weise auch potentiometrisch bestätigt würden.

KAUKO und seine Mitarbeiter haben Versuche ausgeführt, indem sie das kohlensäurehaltige Gas durch die Lösung leiteten und dann sofort das Potential maßen. Diese Art zu arbeiten ist folglich der von KENDALL und WILKE I ähnlich.

Auf Grund dieser Ausführungen von KAUKO könnte man also die Unstimmigkeit in den Arbeiten der amerikanischen und europäischen Verfasser in den verschiedenen Bestimmungsmethoden und in dem Umstande, daß in der wässerigen Kohlensäurelösung langsame Veränderungen vor sich gehen, suchen. Nach WILKE (loc. cit.) und KAUKO[1]) sollten solche Veränderungen nicht ausgeschlossen sein. Es ist aber doch darauf aufmerksam gemacht worden, daß ein großer Teil der Leitfähigkeitsmessungen in den kohlensauren wässerigen Lösungen recht alt seien, daß in den späteren potentiometrischen Messungen das Diffusionspotential nicht gebührend berücksichtigt worden und die Aktivität der Wasserstoffionen der Bezugslösung unsicher sei.

Das Diffusionspotential.

Das Diffusionspotential ist nun unter anderem im hiesigen Laboratorium von KAUKO und MANTERE[2]) und später eingehend von AIROLA[3]) studiert worden. Das Diffusionspotential wird oft in der Literatur nach HENDERSON[4]) in den verdünnten Lösungen mit großer Zuverlässigkeit berechnet[5]). Bei den Potentialmessungen werden aber bekanntlich zur Dämpfung des Diffusionspotentiales Flüssigkeits-

---

[1]) Y. KAUKO, Zur Kenntnis der Auflösungswärme der Gase und besonders der gasförmigen Kohlensäure. Acta agralia Fennica **31** (1934) 103. [2]) Y. KAUKO und V. MANTERE, Einige Versuche über das Diffusionspotential. Suomen Kemistilehti B. **9** (1936) 9. [3]) A. AIROLA, Zur Kenntnis der Eliminierung der Diffusionspotentiale. Svensk Kemisk Tidskrift **50** (1938) 278. Zur Kenntnis der Berechnung der Diffusionspotentiale. Svensk Kemisk Tidskrift **50** (1938) 235. Ein Umformen der Diffusionspotentialformel von HENDERSON. Svensk Kemisk Tidskrift **50** (1938) 128. (Auch persönliche Mitteilungen des Verfassers.) [4]) P. HENDERSON, Zur Thermodynamik der Flüssigkeitsketten. Z. physik. Chem. **59** (1907) 118; **63** (1908) 325. [5]) SHU-TSU CHANG, Über die Grenzschicht verdünnter Elektrolyte und das Diffusionspotential. Ann. Physik (5) **16** (1933) 513. E. A. GUGGENHEIM und A. UNMACK, Untersuchungen über Zellen mit flüssig-flüssigen Berührungsflächen. Danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. **10** (1931) 14.

brücken geeigneter konzentrierter Salzlösungen verwandt. Trotzdem entstehen Flüssigkeitspotentiale, die sehr schwer mit Sicherheit abzuschätzen sind.

Airola (loc. cit.) hat das Flüssigkeitspotential in der Berührungsstelle

$$HCl/KCl_{ges.}$$

nach Henderson unter verschiedenen Annahmen berechnet.

1. Es werden, wie üblich, für Ionenbeweglichkeiten die Werte bei unendlicher Verdünnung gewählt.

2. Für die Ionenbeweglichkeiten der KCl-Ionen werden diejenigen der unendlichen Verdünnung und für die Ionen der HCl-Lösung stark verminderte Werte nach Rietz[1]) gewählt.

3. Nach Bjerrum und Unmack[2]) werden für die HCl-Ionen die Werte der unendlichen Verdünnung und für die KCl-Ionen ältere Werte benutzt.

4. Nach Rietz (loc. cit.) werden kleine Werte von HCl-Ionen und gleiche Werte für K- und Cl-Ionen eingesetzt.

Es stellt sich nun Folgendes heraus:

Beim Verdünnen der 0·1-norm. HCl-Lösung nimmt das Diffusionspotential zuerst zu. In den Fällen 1, 2, 3 erreicht das Potential einen Maximiwert und nimmt dann beim Verdünnen wieder ab. Im Falle 4 nähert sich das Potential asymptotisch dem Werte 0 an.

Wird jetzt das Diffusionspotential der Kette

$$HCl(C_1) \mid \text{ges. } KCl \mid HCl(C_2)$$

berechnet, so werden, je nach den verschiedenen Voraussetzungen, recht verschiedene Werte erhalten. Wenn $C_1 > C_2$, so ist das Potential nach Rietz (4) immer negativ und unter den anderen Voraussetzungen teils positiv, teils negativ, je nachdem, auf welcher Seite der Maximistelle die Werte von C_1 und C_2 sich befinden.

Es stehen nun Airola teils eigene Potentialmessungen, teils solche anderer Autoren zur Verfügung, und er kann feststellen, daß die experimentell ermittelten Potentiale der Kette

$$HCl(C_1) \mid \text{ges. } KCl \mid HCl(C_2)$$

immer positiv und bei abnehmendem log C_2-Werte ($C_1 > C_2$) geradlinig zunehmend sind.

---

[1]) C. du Rietz, Über das Ionenbindungsvermögen fester Stoffe. Stockholm 1938. S. 57. [2]) N. Bjerrum und A. Unmack, Elektrometrische Messungen mit Wasserstoffelektroden in Mischungen von Säuren und Basen mit Salzen. Danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 9 (1929) 1.

Auf Grund dieser Untersuchung von AIROLA können wir feststellen, daß die Formel von HENDERSON in unserem Falle versagen wird. Zur Orientierung könnte man vielleicht die Voraussetzung 2 benutzen, wenn dabei berücksichtigt wird, daß die Formel bei großer Verdünnung viel zu große Werte gibt. Falls $C_1 = 0\cdot1$ ist, so wird $\varepsilon \simeq 1$ mV erst für $C_2 \sim 10^{-4}$, und wenn $C_1 < 0\cdot1$ ist, wird das Diffusionspotential der Kette noch bedeutend geringer. Die Untersuchung von AIROLA weist darauf hin, daß sich das Diffusionspotential der Kette

$$HCl(C_1) \mid \text{ges. } KCl \mid HCl(C_2)$$

aus der Formel

$$\varepsilon = A \cdot \log \frac{C_1}{C_2}, \tag{3}$$

wo A eine Konstante $\sim 0\cdot5$ ist, berechnen läßt. Da A von der gesättigten Brückenlösung bei kleinem C_1 und C_2 hauptsächlich bedingt wird, so dürfte sein Wert vom Charakter der verdünnten Lösungen nur wenig abhängig sein.

In unseren Messungen kommt das Diffusionspotential der folgenden Kette vor:

$$\begin{array}{c|c|c} NaHCO_3(C_1) & \text{ges. } KCl & NaHCO_3(C_2) \\ CO_2,\ X_1\ \% & & CO_2,\ X_2\ \% \end{array}$$

KAUKO und AIROLA[1]) haben das Diffusionspotential dieser Kette zu $+0\cdot28$ mV bestimmt, falls

$$C_1 = C_2 = 10^{-4}\ \text{Mol/l}$$
$$X_1 = 100\ \%\ \text{und}$$
$$X_2 = 0\cdot098\ \%\ \text{sind.}$$

Wenn in der Formel (3) für C die Konzentrationen der HCO_3-Ionen der beiden Lösungen eingesetzt werden, so berechnet sich das Diffusionspotential der Kette zu

$$+0\cdot11\ \text{mV}.$$

Nach der Voraussetzung 2 berechnet sich das Diffusionspotential zu

$$+0\cdot22\ \text{mV}.$$

Folglich können wir feststellen, daß das Diffusionspotential bei der gesättigten KCl-Lösung und kleinem C-Werte sich mit großer Zuverlässigkeit nach der empirischen Formel von AIROLA berechnen läßt.

Vom Standpunkte der HENDERSONschen Formel aus ist dieses nach AIROLA so zu deuten, daß für das Diffusionspotential die K- und Cl-Ionen der gesättigten KCl-Lösung maßgebend sind. Die ver-

---

[1]) Y. KAUKO und A. AIROLA, Über den p_H-Wert der Bezugslösungen. Z. physik. Chem. (A) 178 (1937) 437.

dünnten Lösungen sind nur insofern von Bedeutung, als sie die Diffusion des Kaliumchlorides hemmen. Es ist übrigens zu verstehen, daß die Ionendiffusion der verdünnten Lösungen in der gesättigten *KCl*-Lösung stark gehemmt wird. Aus diesem Grunde nimmt also Airola an, daß die Art der Ionen der verdünnten Lösungen keine Rolle spielt, so daß das Diffusionspotential in allen Fällen sich nach der obigen Formel berechnen läßt.

Wir haben eine Reihe der Versuche von Carlberg[1]), für die wir noch später Anwendung finden werden, auf das Diffusionspotential hin geprüft. Carlberg hat die Kette

H_2	$NaHCO_3(C)$ CO_2, X %	ges. KCl	Veibelsche Lösung 0·01 norm. HCl 0·09 KCl	H_2

sehr sorgfältig bei verschiedenen Temperaturen mit der Genauigkeit ±0·5 bis zu ±0·25 mV gemessen. Das Diffusionspotential haben wir nun nach Airola bei 25° berechnet und die Ergebnisse in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Das Diffusionspotential E_D.

$NaHCO_3(C)$ CO_2, S% | ges. KCl | Veibelsche Lösung ($C_0 = 0·1$ Mol/l)

Temperatur 25° C.

	1	2	3	4
C Mol/l	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-5}$
E_D mV	− 1	− 1·1	− 1·5	− 1·6

Das gemessene negative Potential dieser Kette ist folglich um den Betrag des Diffusionspotentiales numerisch zu groß.

Die Ermittelung der Säurestufe (p_H) unter Anwendung einer Bicarbonatlösung als Bezugslösung.

Die Säurestufe der Bezugslösung ist bereits von Kauko[2]), Kauko und Carlberg[3]) und Kauko und Airola (loc. cit.) ebenso wie von Airola[4]) eingehend behandelt worden. Kauko und Airola (loc. cit.)

---

[1]) J. J. Carlberg, Bestämning av p_H-värdet i utspädda bikarbonatlösningar vid olika CO_2-tryck. Helsingfors 1935. [2]) Y. Kauko, Eine Bemerkung zur Aktivität der Wasserstoffionen der Veibelschen Lösung. J. Sci. Agric. Soc. Finland 5 (1933) 149. [3]) Y. Kauko und J. J. Carlberg, Zur Kenntnis der Aktivität der H-Ionen. Soc. Sci. Fenn. Comment. Phys. Math. 8 (1935) 23. [4]) A. Airola, Uusi vertausliuos p_H-mittauksia varten. Suomen Kemistilehti (A) 10 (1937) 2 bis 3.

bedienen sich zur Ermittelung des absoluten Wertes der Säurestufe einer Bezugslösung folgender Methode: Sie messen die elektromotorische Kraft der Kette

	1.		2.	
H_2	$NaHCO_3$ (10^{-4} Mol/l) CO_2, S %	ges. KCl	$NaHCO_3$ (10^{-4} Mol/l) CO_2, 100 %	H_2

Die Wasserstoffionenkonzentration bzw. -aktivität der Bicarbonatlösung 2 läßt sich nun berechnen, wenn die elektromotorische Kraft der Kette und der CO_2-Gehalt des CO_2-haltigen Gases (S) bekannt sind. Die so ermittelte H-Ionenaktivität der Lösung 2 ist bis auf das Diffusionspotential hin richtig. KAUKO und AIROLA ermitteln das Diffusionspotential der Kette und erhalten das Resultat $\sim -0{\cdot}28$ mV, und wir berechnen es nach AIROLA und erhalten den Wert $-0{\cdot}11$ mV. Das Diffusionspotential ist folglich sehr klein und fällt nahezu in den Rahmen des Versuchsfehlers. Wenn nun die Lösung 2 bei der Bestimmung der H-Ionenaktivität als Bezugslösung angewandt wird, so verfährt man nach KAUKO und AIROLA folgenderweise:

Die H-Ionenkonzentration der Lösung 2 läßt sich nach KAUKO und AIROLA (loc. cit.) aus der Formel

$$\log\left(\frac{\bar{H}^+}{\bar{Na}^+}+1\right)=\log\frac{P_0}{P}+\frac{e'}{\Theta},$$

wo e das Potential der Kette und P_0 und P die CO_2-Drucke der 100- und s %igen CO_2-Gasmischungen bedeuten, berechnen. Der Fehler an der H-Ionenkonzentration wegen des Diffusionspotentiales läßt sich aus der Gleichung

$$d\cdot\log\bar{\bar{H}}^+=\left(\frac{\bar{Na}^+}{\bar{H}^+}+1\right)\frac{de'}{\Theta}$$

berechnen.

$$\frac{\bar{Na}^+}{\bar{H}^+}\sim 1{\cdot}5;\quad de'=-e'_D=0{\cdot}11;\quad \Theta=59{\cdot}2\,.$$

Somit erhalten wir:

$$d\cdot\log\bar{\bar{H}}^+\sim 2{\cdot}5\,\frac{0{\cdot}11}{59{\cdot}2}=4{\cdot}65\cdot 10^{-3}.$$

Durch Berücksichtigung des Diffusionspotentiales sollte also $\log\bar{\bar{H}}^+$ der Bezugslösung um 0·005 größer werden. Dieses fällt vollkommen in den Rahmen des Versuchsfehlers.

Mit Hilfe der Kette

$$H_2 \left| H_x^+ \right| \text{ges. } KCl \left| \begin{matrix} NaHCO_3 (10^{-4} \text{ Mol/l}) \\ CO_2, 100\% \\ (H_0^+) \end{matrix} \right| H_2 \quad = e$$

wird nun $\overline{\overline{H}}_x^+$ ermittelt:

$$\log \overline{\overline{H}}_x^+ = \log \overline{\overline{H}}_0^+ + \frac{e}{\Theta}.$$

Wegen der Diffusionspotentiale sind nun $\log \overline{\overline{H}}_0^+$ und e falsch. Es berechnet sich aber:

$$d \cdot \log \overline{\overline{H}}_x^+ = \frac{de}{\Theta} + d \log \overline{\overline{H}}_0^+, \; de = -e_D = -0{\cdot}5 \log \frac{C_1}{C_2},$$

$$d \cdot \log \overline{\overline{H}}_x^+ = \frac{-0{\cdot}5}{59{\cdot}2} \log \frac{C_1}{C_2} + 0{\cdot}005.$$

Wenn nun z. B.

$$C_1 = 10^{-3}, \quad C_2 = 1{\cdot}68 \cdot 10^{-4}$$

sind, so erhalten wir:

$$d \cdot \log \overline{\overline{H}}_x^+ = -1 \cdot 10^{-3}.$$

In diesem Falle würde der Einfluß des Diffusionspotentiales so gut wie beseitigt werden.

Wenn dagegen $C_1 = 10^{-5}$ ist, so berechnet sich, daß

$$d \cdot \log \overline{\overline{H}}_x^+ = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-2} \text{ ist.}$$

Da die Versuchsfehler in der Arbeit von Carlberg (loc. cit.) $\pm 0{\cdot}5$ mV entsprechend $\pm 0{\cdot}01$ an $\log \overline{\overline{H}}_x^+$ sind, so ist der Einfluß des Diffusionspotentiales recht gering. Das Diffusionspotential kann aber nötigenfalls auch berücksichtigt werden.

Die Bestimmung des CO_2-Gehaltes der Gasmischungen.

Carlberg (loc. cit.) hat in seiner Arbeit sehr sorgfältige Potentialmessungen der folgenden Kette bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt:

$$H_2 \left| \begin{matrix} NaHCO_3 (C) \\ CO_2, S\% \end{matrix} \right| \text{ges. } KCl \left| \text{Veibelsche Lösung} \right| H_2$$

Er hat aber nur die Messungen, in denen der CO_2-Gehalt 100%ig war, verwerten können. In den Versuchen wieder, in denen er $S < 100\%$ hatte, stellte sich heraus, daß in der Beziehung

$$\log P = \log \overline{H}^+ + \log(\overline{Na}^+ + \overline{H}^+ - \overline{OH}^-) + \log \frac{f_3}{c_0 \cdot k_s}$$

P^n für P geschrieben werden mußte. Hier bedeutet f_3 den Aktivitätskoeffizienten der HCO_3-Ionen und c_0 die Löslichkeit der Kohlensäure, falls der CO_2-Druck 1 Atm. ist.

Es sollte eigentlich $n = 1$ sein, aber CARLBERG (loc. cit.) fand, daß in seinen Versuchen $n = 0{\cdot}94$ war.

KAUKO und YLI-UOTILA[1]) haben jedoch darauf aufmerksam gemacht, daß die quantitative Bestimmung der Kohlensäure sehr schwierig ist, weil ein Teil der Kohlensäure der Bestimmung sehr leicht entgeht. Sie[2]) haben die sogenannte Kondensationsmethode von KAUKO, CARLBERG und MANTERE[3]) dahin entwickelt, daß die gesamte Kohlensäure der Gasmischung bestimmt werden kann. Diesen Verfassern gelang es dann zu beweisen, daß diese außerordentlich zuverlässige Methode der Kohlensäurebestimmung mit derjenigen der potentiometrischen Kohlensäurebestimmung nach KAUKO[4]) vollkommen übereinstimmende Werte gibt, wenn in die obige Formel $n = 1$ eingesetzt wird.

KAUKO und YLI-UOTILA[5]) haben außerdem zeigen können, daß die Zusammensetzung einer Gasmischung beim Entleeren der Gasbombe sich derart verändert, daß der Kohlensäuregehalt beim Abnehmen des Druckes in der Gasbombe zunimmt. Bei einem Versuche war der Kohlensäuregehalt anfangs 1·061% und etwas später 1·169%. Es ist nicht unmöglich, daß die Zusammensetzungen der Gasmischungen in den Stahlbomben sich auch bei den Versuchen von CARLBERG verändert haben.

Diese Gesichtspunkte berücksichtigend, haben wir die Versuchsergebnisse CARLBERGS folgenderweise bearbeitet:

CARLBERG (loc. cit.) hat also Bicarbonatlösungen von den Konzentrationen

$$5 \cdot 10^{-5},\ 10^{-4},\ 5 \cdot 10^{-4},\ 10^{-3}\ \text{Mol/l}$$

---

[1]) Y. KAUKO und T. YLI-UOTILA, Zur Kenntnis des absoluten Kohlensäuregehaltes der Luft. Meteorol. Z. **1937**, H. 1. [2]) Y. KAUKO und T. YLI-UOTILA, Über die quantitative Bestimmung der Luftkohlensäure durch Kondensation. Z. anorg. allg. Chem. **229** (1936) 352. [3]) Y. KAUKO, J. J. CARLBERG und V. MANTERE, Eine genaue Methode zur Bestimmung des CO_2-Gehaltes der Luft. Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935) 33. [4]) Y. KAUKO, Zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft mit Hilfe von p_H-Messungen. Angew. Chem. **47** (1934) 164. [5]) Y. KAUKO und T. YLI-UOTILA, Eine Beobachtung über die Veränderung des Kohlensäuregehaltes der Gasmischungen in Stahlbehältern. Suomen Kemistilehti (B) **9** (1936) 19.

mit kohlensäurehaltigen Gasmischungen von dem angeblichen CO_2-Gehalte 1·42, 0·99, 0·47, 0·125, 0·065%

bei 25°, 18°, 12·5°, 0° C

gesättigt und die H-Ionenaktivitäten in Lösungen mit Hilfe der Chinhydron- und Glaselektrode, ebenso wie colorimetrisch bestimmt.

Die Messungen von CARLBERG enthalten somit das Potential der folgenden Kette

$$H_2 \left| \begin{matrix} NaHCO_3(C) \\ CO_2,\ S\,\% \end{matrix} \right| \text{ges. } KCl \,\Big|\, \text{VEIBELsche Lösung} \,\Big|\, H_2 = e$$

Beim konstanten C-Wert, jedoch variierenden CO_2-Drucken (P), haben wir die Beziehung

$$\log \frac{P}{P_0} = \frac{E_t - E_{t_0}}{\Theta} + \log \frac{(\overline{Na^+} + a_1)}{(Na^+ + a_1)_0}, \quad (\overline{Na^+} + a_1) = (\overline{Na^+} + \overline{H^+} - \overline{OH^-}),$$

$E_t - E_{t_0}$ ist die elektromotorische Kraft der Kette

$$H_2 \left| \begin{matrix} NaHCO_3(C) \\ CO_2,\ (P) \end{matrix} \right| \text{ges. } KCl \left| \begin{matrix} NaHCO_3(C) \\ CO_2,\ (P_0) \end{matrix} \right| H_2,$$

wenn das Diffusionspotential abgezogen worden ist. Wenn die gemessenen Potentiale e_0 und e, und e_D das Diffusionspotential der obigen Kette sind, so haben wir:

$$e_c = e - e_0 = E_t - E_{t_0} + e_D,$$

$$d \log P = \frac{d e_c}{\Theta} = -\frac{e_D}{\Theta}, \quad e_D = 0{\cdot}5 \log \frac{C_1}{C_2} = -0{\cdot}003 \text{ mV}.$$

Das Flüssigkeitspotential spielt folglich keine Rolle, wenn $C = 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ ist.

Die Verwertung der experimentellen Ergebnisse CARLBERGS.

CARLBERG (loc. cit.) hat also die Kette

$$H_2 \left| \begin{matrix} NaHCO_3(C \text{ Mol/l}) \\ CO_2,\ S\,\% \end{matrix} \right| \text{ges. } KCl \,\Big|\, \text{VEIBELsche Lösung} \,\Big|\, H_2$$

bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Diese Meßergebnisse sind in der Tabelle 3 (S. 224) zusammengestellt.

Der von CARLBERG gefundene CO_2-Gehalt der Gasmischungen (S) ist zu klein. Wenn aber diejenige von seinen Versuchen, in denen $C = 10^{-3}$ oder $5 \cdot 10^{-4}$ ist und in welchen die Lösungen mit Gasmischungen von den CO_2-Drucken P und P_0 ($P_0 = 1$ Atm.) gesättigt worden sind, angewandt werden, und wenn weiter die Ketten die

Tabelle 3.

e ist die EMK der Kette H_2 | $NaHCO_3(C)$ CO_2, $S\%$ | ges. KCl | VEIBELsche Lösung | H_2

B ist der Barometerstand.

	25°						18°					
$C=$	$5\cdot10^{-4}$		10^{-4}		$5\cdot10^{-5}$		$5\cdot10^{-4}$		10^{-4}		$5\cdot10^{-5}$	
$S\%$	$-e$	B	$-e$	B	$-e$	B	$-e$	B	$-e$	B	$e-$	B
1·88	253·0	758·0	212·0	757·5	196·5	751·5	—	—	—	—	—	—
1·35	260·0	762·0	220·0	763·0	204·0	754·5	252·0	768·5	212·5	749·5	197·5	758·5
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0·628	—	—	—	—	—	—	271·0	749·5	230·0	745·0	215·0	765·0
0·189	311·0	768·0	270·0	756·0	252·0	765·0	301·0	762·0	261·0	757·0	244·0	753·0
0·100	328·5	764·0	287·5	757·0	269·0	753·5	318·0	769·0	278·5	767·5	260·0	763·0
	12·5°						0°					
1·35	245·5	763·0	206·5	765·0	191·5	767·0	—	—	—	—	—	—
1·24	—	—	—	—	—	—	230·0	762·0	193·0	761·5	179·0	752·0
0·189	292·0	762·0	253·5	752·0	237·0	751·0	—	—	—	—	—	—
0·100	308·5	749·5	271·5	769·0	254·0	762·0	—	—	—	—	—	—
0·0924	—	—	—	—	—	—	291·0	759·0	253·0	747·0	237·5	753·0

Potentiale e und e_0 haben, so berechnen sich P und S aus den Gleichungen

$$\log\frac{P}{P_0}=\frac{e-e_0}{\Theta}+\log\frac{(\overline{Na}^++a_1)}{(\overline{Na}^++a_1)_0},\quad \Theta=\frac{RT}{F\cdot 0{\cdot}434}, \tag{4}$$

$$F=96500\text{ Coul.},\quad R=8{\cdot}313\text{ Joule/Grad}\cdot\text{Mol},$$

$$\overline{Na}^++a_1=\overline{Na}^++\overline{H}^+-\overline{OH}^-$$

und

$$S=\frac{760}{B-p}\cdot P\cdot 100. \tag{5}$$

B bedeutet den Barometerstand und p den Druck des gesättigten Wasserdampfes in Millimeter Hg.

Das Diffusionspotential ist so klein, daß es vernachlässigt werden kann. So haben wir aus den experimentellen Werten CARLBERGs folgende Werte der Tabelle 4 (S. 225) berechnet.

Die Potentialmessungen von CARLBERG erfolgen mit der Genauigkeit $\pm 0{\cdot}5$ mV. Da der CO_2-Gehalt aus zwei Messungen ermittelt wird, kann der Fehler an der Differenz $(e-e_0)$ ± 1 mV ausmachen. Die Prozente können folglich mit der Genauigkeit $\pm 5\%$, bezogen auf den ermittelten Prozentsatz, ermittelt werden. Die Einzelbestimmungen schwanken tatsächlich auf beiden Seiten des Mittelwertes um einen Betrag, der der Genauigkeit $\pm 5\%$ entspricht.

Tabelle 4.

Der CO_2-Gehalt nach CARLBERG: $S_1 = 1{\cdot}42\%$; $S_2 = 0{\cdot}99\%$; $S_3 = 0{\cdot}47\%$; $S_4 = 0{\cdot}125\%$; $S_5 = 0{\cdot}065\%$.

Temp. °C	C Mol/l	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
25	10^{-3}	1·881	1·38	—	0·187	0·101
25	$5 \cdot 10^{-4}$	1·876	1·43	—	0·193	0·101
18	10^{-3}	—	1·34	0·639	0·178	0·099
18	$5 \cdot 10^{-4}$	—	1·29	0·616	0·183	0·091
12·5	10^{-3}	—	1·30	—	0·195	0·104
12·5	$5 \cdot 10^{-4}$	—	1·38	—	0·196	0·106
	Mittelwerte:	1·88	1·35 ± 0·007	0·628 ± 0·013	0·189 ± 0·003	0·100 ± 0·002
0	10^{-3}		1·22			0·0890
0	$5 \cdot 10^{-4}$		1·26			0·0958
		Mittelwerte:	1·24 ± 0·02			0·0924 ± 0·0034

Die CO_2-Gehalte der Gasmischungen fallen allerdings bei 0° viel niedriger aus als bei den höheren Temperaturen. Wir erklären dieses so, daß in den Versuchen von CARLBERG das Gleichgewicht zwischen der Gas- und Flüssigkeitsphase sich noch nicht eingestellt oder daß die Zusammensetzung der Gasmischung sich verändert hatte. Da für die Ermittelung der ersten Dissoziationskonstante nur die Konzentrationen der aufgelösten Kohlensäure maßgebend sind und da die ermittelten CO_2-Gehalte der Gasmischungen denjenigen Werten entsprechen, die mit der Kohlensäurelösung im Gleichgewichte stehen, so können wir diese so ermittelten Kohlensäuregehalte bei 0° C beim Berechnen der ersten Dissoziationskonstante benutzen.

Die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure.

KAUKO und AIROLA (loc. cit.) haben die Wasserstoffionenaktivität der Lösung 10^{-4}-mol. $NaHCO_3$, 100 % CO_2 zu

	25°	18°[1]	12·5°[1]	0°
p_H	4·181	4·147	4·117	4·038

bestimmt. Die Kette

H_2 | $NaHCO_3$ (10^{-4} Mol/l) CO_2, 100 % | ges. KCl | VEIBELsche Lösung | H_2

hat nach denselben Autoren folgende Werte (e_0) der elektromotorischen Kraft

[1]) Von uns interpoliert.

	25°	18°[1])	12·5°[1])	0°
e_0	123·8	118·5	114·5	105·2 mV.

Wir haben nun von der elektromotorischen Kraft (e) der Kette

$$H_2 \left| \begin{matrix} NaHCO_3(C) \\ CO_2,\ S\,\% \end{matrix} \right| \text{ges. } KCl \left| \text{VEIBELsche Lösung} \right| H_2$$

diejenige (e_0) der Kette

$$H_2 \left| \begin{matrix} NaHCO_3\,(10^{-4}\ \text{Mol/l}) \\ CO_2,\ 100\,\% \end{matrix} \right| \text{ges. } KCl \left| \text{VEIBELsche Lösung} \right| H_2$$

subtrahiert und erhielten die elektromotorische Kraft ($e - e_0$) der Kette

$$H_2 \left| \begin{matrix} NaHCO_3(C) \\ CO_2,\ S\,\% \end{matrix} \right| \text{ges. } KCl \left| \begin{matrix} NaHCO_3\,(10^{-4}\ \text{Mol/l}) \\ CO_2,\ 100\,\% \end{matrix} \right| H_2$$

Da die Wasserstoffionenaktivität der 10^{-4}-mol. $NaHCO_3$-Lösung, gesättigt mit 100% CO_2-Gas, bekannt ist, so kann die Wasserstoffionenaktivität der C-mol. $NaHCO_3$-Lösung, die mit S%igem Kohlensäuregas gesättigt worden ist, ermittelt werden. Das Diffusionspotential der Kette ist mit Hilfe der empirischen Formel von AIROLA (loc. cit.) berücksichtigt worden, obgleich es in den Rahmen der Versuchsfehler fällt.

KAUKO und CARLBERG[2]) haben bereits darauf hingewiesen, daß die Anwendung der DEBYE-HÜCKELschen Theorie bei der Ermittelung der Aktivitätskoeffizienten der Ionen bei der Konzentration 10^{-3} Mol/l $NaHCO_3$ nicht mehr möglich ist. Wir haben dieses an Hand der Versuche CARLBERGS wieder festgestellt. Aus diesem Grunde haben wir zur Ermittelung der ersten Dissoziationskonstante der Kohlensäure nur von den Versuchen in den Lösungen $5 \cdot 10^{-4}$-, 10^{-4}- und $5 \cdot 10^{-5}$-mol. $NaHCO_3$ Gebrauch gemacht. Die Aktivitätskoeffizienten der HCO_3- und H-Ionen haben folglich unter diesen Voraussetzungen den gleichen Wert.

In der Tabelle 5 geben wir mit Hilfe der Versuchsergebnisse von CARLBERG (loc. cit.) die von uns ermittelten Werte des $\log k_s \cdot c_0$ wieder. k_s ist die erste scheinbare Dissoziationskonstante und c_0 die Löslichkeit der Kohlensäure in Molen per 1 Atm. CO_2-Druck.

Der Untersuchung von CHR. BOHR[3]) entnehmen wir die Werte (c_0) für die Löslichkeit der Kohlensäure und berechnen somit die

[1]) Von uns interpoliert. [2]) Y. KAUKO und J. J. CARLBERG, Zur Kenntnis des Aktivitätskoeffizienten der HCO_3-Ionen. Z. Elektrochem. **1935**, 10. [3]) CHR. BOHR, Definition und Methode zur Bestimmung der Invasions- und

Tabelle 5. $\log k_s c_0 + 8$.

			25°				
$S=$	1·88	1·35	1·24	0·628	0·189	0·100	0·0924
C							
$5\cdot10^{-4}$	0·059	0·080	—	—	0·071	0·049	—
10^{-4}	0·075	0·074	—	—	0·080	0·049	—
$5\cdot10^{-5}$	0·063	0·067	—	—	0·083	0·075	—
Mittelwert:	0·066	0·074	—	—	0·078	0·062	—
					Mittelwert bei 25°:		0·073 ± 0·003
			18°				
$5\cdot10^{-4}$	—	0·092	—	0·105	0·109	0·082	—
10^{-4}	—	0·107	—	0·139	0·120	0·031	—
$5\cdot10^{-5}$	—	0·081	—	0·097	0·117	0·105	—
Mittelwert:	—	0·093	—	0·114	0·115	0·089	—
					Mittelwert bei 18°:		0·103 ± 0·005
			12·5°				
$5\cdot10^{-4}$	—	0·133	—	0·158	—	0·157	—
10^{-4}	—	0·136	—	0·160	—	0·107	—
$5\cdot10^{-5}$	—	0·122	—	0·156	—	0·123	—
Mittelwert:	—	0·130	—	0·158	—	0·129	—
					Mittelwert bei 12·5°:		0·139 ± 0·006
			0°				
$5\cdot10^{-4}$	—	—	0·248	—	—	—	0·247
10^{-4}	—	—	0·252	—	—	—	0·272
$5\cdot10^{-5}$	—	—	0·243	—	—	—	0·256
Mittelwert:	—	—	0·248	—	—	—	0·258
					Mittelwert bei 0°:		0·253 ± 0·004

Werte (k_s) der scheinbaren ersten Dissoziationskonstante der Kohlensäure und geben die Ergebnisse in der Tabelle 6 wieder.

Evasionskoeffizienten bei der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten. Werte der genannten Konstanten sowie der Absorptionskoeffizienten der Kohlensäure bei Auflösung in Wasser und Chlornatriumlösungen. Ann. Physik u. Chemie (Neue Folge) 68 (1899) 500.

Tabelle 6.

	25°	18°	12·5°	0°
log c_0	0·533 – 2	0·620 – 2	0·694 – 2	0·886 – 2
k_s Mol/l	$3{\cdot}46 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}04 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}79 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}33 \cdot 10^{-7}$
log $k_s + 7$	0·540	0·483	0·445	0·367

KAUKO[1]) hat die k_s-Werte auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen von WALKER und CORMACK (1900), KENDALL (1916) und WILKE (1921) bei verschiedenen Temperaturen berechnet und auf Grund seiner eigenen potentiometrischen Messungen in den wässerigen Kohlensäurelösungen dieselbe Konstante ermittelt. KAUKO und CARLBERG (loc. cit.) haben dann unter Anwendung der 100%igen Kohlensäure die Konstante aus den Potentialmessungen in der Bicarbonatlösung bestimmt. Wir haben jetzt aus den zahlreichen Potentialmessungen CARLBERGS (loc. cit.) in den verschiedenen Bicarbonatlösungen, jedoch unter Anwendung verschiedener Kohlensäure-Luftmischungen, die scheinbare erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Wir geben alle diese Werte nebeneinander in der Tabelle 7 wieder.

Tabelle 7. $k_s \cdot 10^7$.

t° C	Mittels der Leitfähigkeit		Mittels der potentiometrischen Messungen					
	KAUKO	SHEDLOVSKY	KAUKO	MACINNES u. BELCHER	KAUKO u. CARLBERG	KAUKO u. ELO	CURRY u. HAZELTON in H_2O	in D_2O
0	2·47	2·613	2·52	—	—	2·33	—	—
12·5	2·88	—	3·02	—	—	2·79	—	—
15	—	3·722	—	—	—	—	—	—
18	3·12	—	3·22	—	3·26	3·04	—	—
25	3·44	4·310	3·47	4·54	—	3·46	4·5	1·68
38	—	4·817	—	—	—	—	—	—

Wir haben also die von KAUKO aus Leitfähigkeitsmessungen berechneten Werte bestätigen können. Die Ergebnisse der potentiometrischen Messungen KAUKOS weichen allerdings von denjenigen der Leitfähigkeit und unserem potentiometrisch ermittelten Werte etwas ab. Die Unterschiede sind aber so gering, daß sie dadurch erklärt

[1]) Y. KAUKO, Zur Kenntnis der ersten Dissoziationskonstante des Kohlensäuregleichgewichts. Ann. Acad. Sci. Fenn. (A) **39** (1934) 3.

werden können, daß KAUKO das Diffusionspotential nicht berücksichtigt hatte.

KAUKO (loc. cit.) hat bereits gezeigt, und wir haben es auch hier unterstrichen, daß die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen der verschiedenen Autoren sehr gut miteinander übereinstimmen. Die aus diesen von KAUKO ermittelten Konstanten der ersten Dissoziation der Kohlensäure sind jedoch insofern unsicher, als die ionalen Leitfähigkeiten sich immer noch verändern können.

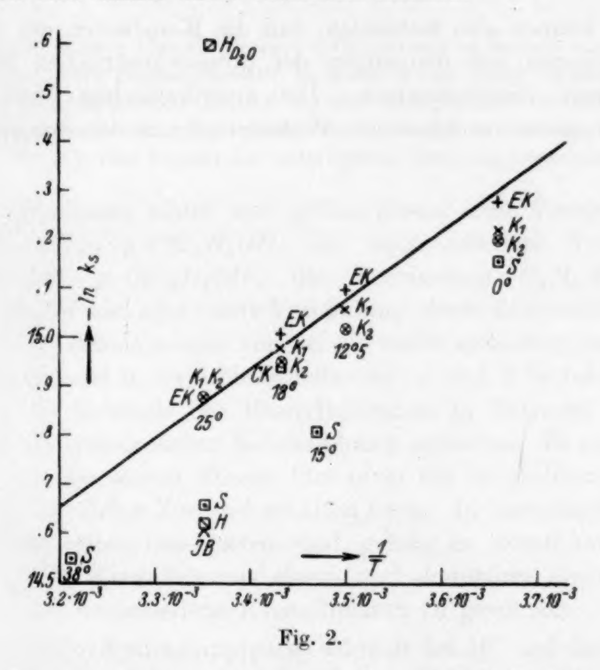


Fig. 2.

In der Fig. 2 haben wir die Werte von $\ln k_s$ auf die eine und diejenige von $1/T$ auf die andere Achse aufgetragen und durch den Punkt $k_s = 3{\cdot}12 \cdot 10^{-7}$ und $1/T = \frac{1}{273{\cdot}2 + 18}$ eine Gerade, die der Dissoziationswärme der Kohlensäure 2800 cal/Mol (THOMSEN)[1]) entspricht, gezogen, und wir können feststellen, daß nur der Wert der Leitfähigkeitsmessungen bei 0° C von der Geraden erheblich abweicht. Unsere potentiometrischen k_s-Werte liegen dagegen sehr gut auf beiden Seiten dieser Geraden. Die potentiometrischen Messungen von CARLBERG weisen also unwiderstehlich darauf hin, daß die durch Leit-

[1]) J. THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen. Leipzig 1882.

fähigkeitsmessungen ermittelten Werte der ersten Dissoziationskonstante der Kohlensäure richtig sind. Die zuverlässigsten Werte für die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

$t°$ C	25	18	12·5	0
$k_s \cdot 10^7$	3·5	3·1	2·9	2·3

Wir können also feststellen, daß die Konstanten der Leitfähigkeitsmessungen mit denjenigen der potentiometrischen Messungen vollkommen übereinstimmen. Die amerikanischen Meßergebnisse stehen in einem unerklärlichen Widerspruche zu den europäischen.

Das binäre System Phenylhydrazin—p-Chlorphenol.

Von

Nikola A. Puschin und Georg M. Dimitrijević.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 27. 4. 39.)

Das binäre System Phenylhydrazin — p-Chlorphenol ist deshalb von Interesse, weil es ein klassisches Beispiel darstellt, an welchem man leicht beobachten kann, wie aus einem und demselben Gemisch von zwei Komponenten Verbindungen verschiedener Zusammensetzung abgeschieden werden können in Abhängigkeit davon, was für ein Kristall zum Impfen der unterkühlten Mischung verwendet wird.

Phenylhydrazin bildet mit *p*-Chlorphenol vier Verbindungen: $(C_6H_5NH \cdot NH_2)_2 \cdot p\text{-}ClC_6H_4OH$, die äquimolekulare Verbindung $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot p\text{-}ClC_6H_4OH$, die Verbindung $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot 3\,p\text{-}ClC_6H_4OH$ und eine vierte Verbindung, deren Zusammensetzung nicht genau bestimmt werden konnte. Es wurde außerdem festgestellt, daß *p*-Chlorphenol in zwei Modifikationen: α und β besteht. Wenn man noch die Kristalle des Phenylhydrazins in Betracht zieht, so kann man im System sieben Kristallphasen erwarten. Es zeigte sich, daß man von den sieben Phasen fünf nicht nur im stabilen, sondern auch im metastabilen Zustand erhalten kann. In besonderen Fällen, welche weiter unten beschrieben sind, gelang es, durch Impfen mit entsprechenden Kristallen aus einem und demselben Gemisch drei und sogar vier verschiedene Kristallphasen zu gewinnen.

Unser Phenylhydrazinpräparat schmolz bei 19° und das *p*-Chlorphenol bei 43°. Die Bestimmung der Schmelztemperatur wurde bei jedem Gemisch mindestens zweimal und an einzelnen besonders wichtigen Stellen des Diagrammes auch mehrere Male wiederholt. Da das Phenylhydrazin gegen Lufteinwirkung empfindlich ist, wurden die untersuchten Gemische auch während des Rührens vor der Berührung mit der Luft geschützt. Der Rührer war aus Glas.

In den Tabellen 1 bis 7 wurden die Temperaturen des vollständigen Schmelzens (d. h. des Verschwindens der letzten Kristalle) der verschiedenen Phasen angeführt und in der Fig. 1 das Schmelzdiagramm dargestellt. In dem Diagramm stellt die gebrochene Linie *ACFGJKPQB* die Schmelztemperaturen der stabilen Phasen dar.

Alle anderen Linien liegen im metastabilen Gebiet. Auf der Linie *ACFGJKPQB* bemerkt man:

1. das Maximum *F* bei der Konzentration 33·3 Mol-% *p*-Chlorphenol, welches der Verbindung $(C_6H_5NH \cdot NH_2)_2 \cdot p\text{-}ClC_6H_4OH$ entspricht, die bei 33·2° schmilzt;

2. das Maximum *J* bei der Konzentration 50 Mol-% *p*-Chlorphenol, welches der äquimolekularen Verbindung $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot p\text{-}ClC_6H_4OH$ entspricht, die bei 26·7° schmilzt;

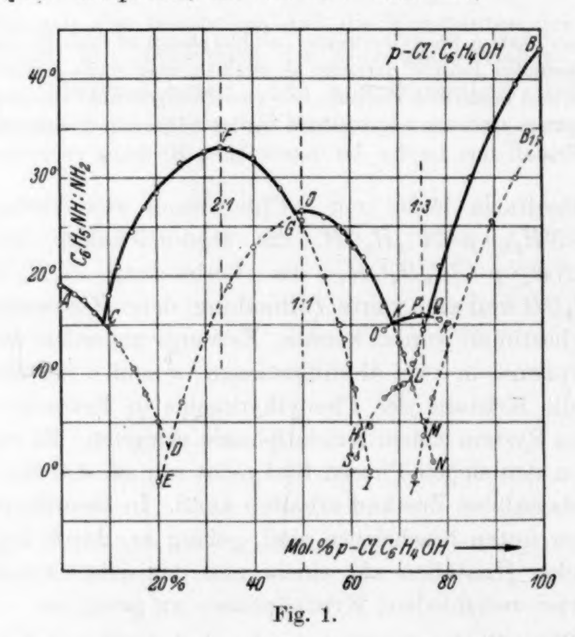


Fig. 1.

3. das Maximum *P*, bei der Konzentration 75 Mol-% *p*-Chlorphenol, welches der Verbindung $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot 3\,p\text{-}ClC_6H_4OH$ entspricht, die bei 16° schmilzt.

Außerdem beobachtet man auf dieser Kurve folgende eutektischen Punkte:

1. *C* — zwischen dem reinen Phenylhydrazin und der Verbindung $(C_6H_5NH \cdot NH_2)_2 \cdot p\text{-}ClC_6H_4OH$, bei 8·5 Mol-% *p*-Chlorphenol und bei 15·5°;

2. *G* — zwischen der Verbindung $(C_6H_5NH \cdot NH_2)_2 \cdot p\text{-}ClC_6H_4OH$ und der äquimolekularen Verbindung, bei 48·7 Mol-% *p*-Chlorphenol und 26·7°;

3. K — zwischen der äquimolekularen Verbindung und der Verbindung $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot 3p\text{-}ClC_6H_4OH$, bei 68·7 Mol-% p-Chlorphenol und 15°;

4. Q — zwischen der Verbindung $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot 3p\text{-}ClC_6H_4OH$ und reinem p-Chlorphenol, bei 75·8 Mol-% p-Chlorphenol und 15·9°.

Tabelle 1 (Kurve *ACD*).

Mol-% p-Chlorphenol	0	3	5	7	12	15	17·5	20
t°	19	18·2	17·5	16·2	13	10·5	8	5

Auf der Kurve *ACD* kann man zwei Abschnitte unterscheiden: *AC* im stabilen und *CD* im metastabilen Gebiet. Längs dieser Kurve scheidet sich Phenylhydrazin aus. Der Abschnitt *CD* läßt sich durch Impfen der unterkühlten Mischung mit den Kristallen des reinen Phenylhydrazins leicht realisieren.

Tabelle 2 (Kurve *CFGHI*).

Mol-% p-Chlorphenol	10	12	15	17·5	20	25	30	33·3	35
t°	18	21	24·5	27	28·5	31·5	32·7	33·2	33
Mol-% p-Chlorphenol	40	45·5	50	54·7	57·8	58·8	59·8	61	64
t°	32	29	25·7	20	15	13·5	11	8·5	0

Die Kurve *CFGHI* besteht ebenfalls aus zwei Abschnitten: *CFG* im stabilen und *GHI* im metastabilen Gebiet. Längs dieser Kurve scheiden sich Kristalle der Verbindung $(C_6H_5NH \cdot NH_2)_2 \cdot p\text{-}ClC_6H_4OH$ aus. Im stabilen Gebiet fallen die Kristalle dieser Verbindung leicht von selbst aus. Durch Impfen der unterkühlten Mischung mit denselben kann man den Abschnitt *GHI* realisieren. Es ist uns gelungen, diesen bis 0° (Punkt I) zu verfolgen und bei dieser Temperatur Kristalle der genannten Verbindung, welche 33·3 Mol-% p-Chlorphenol enthält, aus einer Mischung, welche 64 Mol-% p-Chlorphenol enthält, zu erhalten, aus welcher sich normalerweise die äquimolekulare Verbindung abscheiden sollte.

Tabelle 3 (Kurve *EDGJKLMN*).

Mol-% p-Chlorphenol	20	25	30	35	40	50	54·7	57·8	58·8	
t°	−1	7	13·5	19	23	26·7	26	25	24·5	
Mol-% p-Chlorphenol	59·8	61	62·7	64	67	70	71	73	75	77
t°	23·7	23	22	20·5	17	13·2	12	8·5	5	1

Die Kurve *EDGJKLMN* besteht aus drei Abschnitten: dem mittleren *GJK* im stabilen und zwei seitlichen *EDG* und *KLMN* im

metastabilen Gebiet. Um diese ganze Kurve zu realisieren, muß man die unterkühlte Mischung mit den Kristallen der äquimolekularen Verbindung $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot p\text{-}ClC_6H_4OH$, welche im stabilen Gebiet *GJK* manchmal von selbst ausfällt, impfen. Es ist uns gelungen, den linken Abschnitt *EDG* bis zu der Temperatur von $-1°$ zu verfolgen und Kristalle der äquimolekularen Verbindung aus einer Mischung, welche 20 Mol-% *p*-Chlorphenol enthielt und aus welcher sich normalerweise die Verbindung mit zwei Molekülen Phenylhydrazin abscheiden sollte, abzuscheiden. Den rechten Abschnitt verfolgten wir bis zu der Temperatur $+1°$ und der Konzentration 77 Mol-%, bei welcher sich aus der flüssigen Mischung die Verbindung mit drei Molekeln *p*-Chlorphenol abscheiden sollte. Der im metastabilen Gebiet liegende Schnittpunkt *D* der Kurven *AD* und *JE* bei der Temperatur 2·5° und bei der Konzentration 22 Mol-% *p*-Chlorphenol stellt den eutektischen Punkt zwischen reinem Phenylhydrazin und der äquimolekularen Verbindung dar.

Tabelle 4 (Kurve *OKPQR*).

Mol-% *p*-Chlorphenol	67	73	75	78·6
t°	14·5	16	16	15·5

Auf der Kurve *OKPQR* kann man ebenfalls drei Abschnitte unterscheiden: den mittleren *KPQ* im stabilen und zwei seitliche *OK* und *QR* im metastabilen Gebiet. Um diese Kurve zu realisieren, muß man mit den Kristallen der Verbindung $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot 3\,p\text{-}ClC_6H_4OH$ impfen. Wir müssen jedoch bemerken, daß diese Kristalle bei uns nur ein einziges Mal von selbst ausgefallen sind, und zwar aus einer Schmelze, welche 73 Mol% *p*-Chlorphenol enthielt. Das Kristallgemisch wurde zum Impfen anderer Mischungen in Eis aufbewahrt. Auf diese Weise gelang es auch, die Schmelztemperaturen von noch drei Mischungen mit den Konzentrationen 67, 75 und 78·6 Mol-% *p*-Chlorphenol zu bestimmen. Beim Aufbewahren schmolz an einem wärmeren Tage das Eis und dabei auch die Kristalle. Später ist es uns trotz mehrfachen Versuchen nicht mehr gelungen, die Kristalle dieser Verbindung aus der Schmelze abzuscheiden und deshalb konnte auch die Kurve *OPR* nicht im größeren Intervalle verfolgt werden.

Tabelle 5 (Kurve *BQL*).

Mol-% *p*-Chlorphenol	73	73·6	75	78·6	85	89·5	94·5	100
t°	11	12	14·5	21	30	35	39·5	43

Auf der Kurve *BQL* bemerkt man zwei Abschnitte: *BQ* im stabilen und *QL* im metastabilen Gebiet. Längs dieser Kurve scheidet sich die α-Modifikation des *p*-Chlorphenols aus, dessen Kristalle in diesem Teile des Diagrammes zum Hervorrufen der Kristallisation der Gemische dienen können.

Tabelle 6 (Kurve $B_1 MT$).

Mol-% *p*-Chlorphenol	73	75	77	85	89·5	94·5	100
t^0	−0·5	3·7	7·5	20	25·5	30	34

Die Schmelze des gewöhnlichen *p*-Chlorphenols, welches bei 43° schmilzt, läßt sich leicht unterkühlen. Bei Temperaturen unter 34° kristallisiert aus der Schmelze spontan eine zweite Modifikation, welche bei 34° vollständig schmilzt. Noch leichter scheidet sich diese zweite Modifikation aus, wenn die unterkühlte Schmelze mit dem entsprechenden Kristall geimpft wird. Es ist danach klar, daß zwei Modifikationen des *p*-Chlorphenols existieren: α und β. Letztere Modifikation ist bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck metastabil und geht nach einigen Stunden spontan in die α-Modifikation über. Das ist daraus ersichtlich, daß die ursprünglich aus den Kristallen der β-Modifikation bestehende Masse nach einigen Stunden nicht mehr bei 34°, sondern bei 43° schmilzt.

Die Existenz der metastabilen Modifikation des *p*-Chlorphenols steht zweifellos im Zusammenhang mit der Tatsache, daß eine solche Modifikation beim Phenol selbst vorhanden ist. Bei diesem wird sie unter einem Druck von über 2200 kg/cm²[1]) sogar stabil. Aus dem Zustandsdiagramm des Phenols, welches N. Puschin und I. Grebenščikov aufgestellt haben, ersieht man, daß die metastabile β-Modifikation des Phenols unter Atmosphärendruck bei etwa +17° schmelzen sollte. Der Unterschied der Schmelztemperaturen der beiden Modifikationen beträgt beim Phenol etwa 24°.

Der Ersatz eines Wasserstoffatoms im Phenolring durch die Methoxylgruppe (an Stelle von Chlor) führt zur Bildung von Guajakol, welches nach Untersuchungen von N. Puschin und I. Rikovsky[2]) ebenfalls eine metastabile β-Modifikation hat, welche bei −3·5° schmilzt. Der Unterschied der Schmelztemperaturen der beiden Modifikationen beträgt beim Guajakol etwa 28°, d. h. ungefähr ebensoviel wie im ersten Fall.

[1]) N. Puschin und I. Grebenščikov, Z. physik. Chem. **113** (1924) 57.

[2]) N. Puschin und I. Rikovsky, Liebigs Ann. Chem. **532** (1937) 294.

Die β-Modifikation des p-Chlorphenols scheidet sich nicht nur aus der unterkühlten Schmelze des reinen Präparates aus, sondern auch aus vielen Mischungen desselben mit Phenylhydrazin, wenn man die unterkühlte Mischung mit Kristallen des β-Chlorphenols impft. Die Kurve B_1MT, längs welcher sich das β-p-Chlorphenol abscheidet, haben wir bis zu der Temperatur $-0·5°$ und der Konzentration 73 Mol-% p-Chlorphenol untersucht, bei welcher sich aus der Mischung normalerweise die Verbindung $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot 3p\text{-}ClC_6H_4OH$ abscheiden sollte.

Der im metastabilen Gebiet an der Schnittstelle der Linien B_1T und KN liegende Punkt M stellt den eutektischen Punkt mit den Koordinaten 75 Mol-% p-Chlorphenol und 4·3° dar. Unterhalb dieser Temperatur ist im Kristallgemisch die Koexistenz des β-p-Chlorphenols und der äquimolekularen Verbindung möglich.

Tabelle 7 (Kurve *LHS*).

Mol-% p-Chlorphenol	61	64	67	68·8	70	71
$t°$	1·5	4·7	7·5	8·5	8·7	9

Längs der Kurve *LHS* geht die Kristallisation leicht vor sich. Sie kann auch durch Impfen mit Kristallen des α-p-Chlorphenols hervorgerufen werden. Längs dieser Kurve kristallisiert eine neue Phase, welche wir die Verbindung L nennen wollen. Der Punkt L liegt bei der Konzentration 72·5 Mol-% p-Chlorphenol und 9·2°, und ist ein Übergangspunkt, so daß die Verbindung L oberhalb 9·2° schmilzt und in die Komponenten zerfällt.

Über die Zusammensetzung dieser Verbindung können wir nichts Bestimmtes sagen. Sie könnte eine Modifikation der Verbindung $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot 3p\text{-}ClC_6H_4OH$ sein. Diese Annahme ist aber in erster Linie deshalb zu bezweifeln, weil, wie oben erwähnt, die Kristallisation der geschmolzenen Mischungen längs dieser Kurve (61 bis 72·5 Mol-% p-Chlorphenol) leicht durch Impfen mit Kristallen des reinen α-p-Chlorphenols hervorgerufen wird. Außerdem ist es uns bei keiner der oben angeführten Mischungen gelungen, einen Übergang dieser Modifikation in eine andere, welche bei höherer Temperatur beständig ist (die Kurve *OKPQ*), zu beobachten.

Der Punkt H, welcher an der Schnittstelle der Kurven FI und LS bei der Konzentration 62·5 Mol-% p-Chlorphenol und 3·5° liegt, stellt den eutektischen Punkt zwischen den Verbindungen L und $(C_6H_5NH \cdot NH_2)_2 \cdot p\text{-}ClC_6H_4OH$ dar.

Wies es aus dem Schmelzdiagramm (Fig. 1) ersichtlich ist, ist es uns nur im Intervall 0 bis 10 Mol-% *p*-Chlorphenol nicht gelungen, eine metastabile Phase abzuscheiden. Aus allen anderen Mischungen konnten wir neben der stabilen mindestens noch eine metastabile Phase abscheiden, und zwar in weiten Konzentrationsgrenzen gerade diejenige Phase, welche wir zu erhalten wünschten. Aus den Mischungen mit den Konzentrationen 20, 61, 64 und 67 Mol-% *p*-Chlorphenol wurden neben der stabilen noch je zwei metastabile Phasen und aus den Mischungen mit 73 und 75 Mol-% *p*-Chlorphenol sogar drei metastabile Phasen abgeschieden. So ist z. B. aus der Mischung, welche 61 Mol-% *p*-Chlorphenol enthält, durch Impfen mit den entsprechenden Kristallen: 1. die Verbindung $(C_6H_5NH \cdot NH_2)_2 \cdot p\text{-}ClC_6H_4OH$, 2. die äquimolekulare Verbindung und 3. die Verbindung *L*, und aus der Mischung, welche 75 Mol-% *p*-Chlorphenol enthält, 1. die Verbindung $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot 3\alpha\text{-}p\text{-}ClC_6H_4OH$, 2. das reine *α*-*p*-Chlorphenol, 3. die äquimolekulare Verbindung und 4. das reine *β*-*p*-Chlorphenol abgeschieden worden.

Bücherschau.

O. Gatty und E. C. R. Spooner, The electrode potential behaviour of corroding metals in aqueous solutions. XI, 504 S. Oxford: The Clarendon Press 1938.

Das Besondere dieses Buches besteht darin, daß es eine große Menge bisher unveröffentlichten experimentellen Materials über Metallpotentiale in (korrodierenden) wässerigen Lösungen enthält. Es stellt eine Sammlung von Originalarbeiten der Autoren über die Potentiale von Quecksilber, Blei, Silber, Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Antimon, Arsen, Wolfram, Cadmium und Magnesium in belüftetem und möglichst luftfreiem Medium dar. Die Arbeiten werden meist durch eine historische Einleitung ergänzt, die die Auffindung der einschlägigen übrigen Originalliteratur erleichtert. Besonders charakteristisch ist die Gründlichkeit und Ausführlichkeit, mit der die einzelnen Versuchsergebnisse diskutiert werden. Die Diskussion wird durch einen allgemein theoretischen Abschnitt erleichtert, der am Anfang des Buches allen Aufsätzen vorangestellt ist. Die Lektüre dieses Abschnittes ist wegen der begrifflichen Schärfe, mit welcher viele Grundprobleme der Potentialsprungausbildung an Phasengrenzen besprochen werden, auch für denjenigen interessant, der sich für die speziellen Probleme der Korrosion weniger interessiert. Ebenso werden in den zahlreichen Anhängen über Überspannung, trockene Korrosion, Tropfelektroden, Lillies Eisendrahtmodell der Nervenleitung, Passivität und periodische Erscheinungen, Polarisationskapazität viele grundsätzlich wichtige Fragen angeschnitten und sachgemäß besprochen.

Bei der Diskussion der Ergebnisse an *Cd* in „sauerstoffreien" Lösungen, welche für das Buch nicht ganz unwesentlich sind, ist es bedauerlich, daß den Verfassern offenbar die neuen Versuche von Friedrich Müller noch nicht bekannt waren, mit denen sich die Verfasser hätten auseinandersetzen müssen. In dem Anhang über Polarisationskapazität fehlte dem Referenten eine Bezugnahme auf die grundlegende experimentelle Arbeit von Max Wien aus dem Jahre 1896, in der eine Reihe von Tatsachen stehen, für welche spätere Verfasser zitiert werden. Ebenso kommt der Anteil F. Krügers an unseren heutigen Vorstellungen über die Polarisationskapazität nicht gebührend zur Geltung.

Es ist selbstverständlich, daß nicht alles in einem solchen Buch, das in einem noch wenig geklärten Gebiet zu sehr viel speziellen Fragen Stellung nimmt, bei jedem Fachmann im einzelnen Billigung finden wird. Im ganzen handelt es sich aber zweifellos um ein ausgezeichnetes Werk, das infolge seiner sauberen physikalischen Grundeinstellung sicher großen Nutzen stiften wird. *K. F. Bonhoeffer.*

M. und B. Ruhemann, Low Temperature Physics. Cambridge: The University Press. 313 S. 123 Abb. im Text.

Das vorliegende Buch erschien zur rechten Stunde. Denn das allgemeine Interesse für die Tieftemperatur-Forschung hat in den letzten Jahren mehr und mehr zugenommen, was schon durch die zahlreichen Neueinrichtungen von Tieftemperatur-Laboratorien in den verschiedensten Teilen der Welt bezeugt wird. In der Tat kann auch der mit dem Arbeitsgebiet Vertraute nichts anderes erwarten, nachdem die Erforschung der Supraleitung durch die Entdeckung des Meissner-

Ochsenfeld-Effektes einen neuen Anstoß erhalten hat, nachdem die merkwürdigen Eigenschaften des schweren Wasserstoffisotops dem Begriff der Nullpunktsenergie zu überzeugender Anschaulichkeit verholfen haben, nachdem die zahlreichen Rotationsumwandlungen der festen Gase und nicht zuletzt das flüssige Helium selbst die als abgeschlossen geltende Phasenlehre frisch belebt haben und nachdem schließlich durch den Debye-Giauque-Effekt das Tor zu einem neuen, weit unterhalb von 1° absolut gelegenen Forschungsgebiet aufgetan wurde.

Das vorliegende Buch wendet sich eher an den fortgeschrittenen Studenten als an den eingearbeiteten Spezialisten und erfüllt, um es gleich zu sagen, seinen Zweck durchaus. Nachdem die Methoden der Gasverflüssigung und die Messung tiefer Temperaturen besprochen sind, wird der feste Zustand behandelt, wobei ein Kapitel über Kristallstruktur bei tiefen Temperaturen besonders gut zur Geltung kommt. Die mit dem Nernstschen Wärmetheorem verquickten Fragen werden vielleicht kürzer behandelt, als es dieses für den Ordnungszustand des festen Körpers so bedeutungsvolle und in den letzten Jahren entscheidend geklärte Gebiet eigentlich verlangt. Anschließend werden die für Ortho- und Para-Wasserstoff sowie für den Para-Magnetismus charakteristischen Phänomene besprochen, woran sich zwanglos ein Abschnitt über den magnetischen Kühleffekt anschließt. Den mit dem freien Elektron zusammenhängenden Problemen des metallischen Zustandes, insbesondere seiner Leitfähigkeit, sind die letzten Ausführungen gewidmet.

Einige Abschnitte, wie z. B. die spezifische Wärme der Kristalle und die Supraleitung sind im Hinblick auf die verschiedenen bestehenden Monographien knapper gehalten. Zu der historischen Einleitung sei ergänzend bemerkt, daß die technischen Möglichkeiten, die die Gasverflüssigung bietet, entgegen der Meinung der Verfasser schon 1823 von Davy vorausgesehen und diskutiert worden sind.

Die Darstellung liest sich flüssig und gefällig, ohne unnötig in die Breite zu gehen. Dabei entrollt sich dem Leser ein abwechslungsreiches Bild von den vielseitigen Möglichkeiten und den überraschenden Erscheinungen der Tieftemperaturphysik, durch die der Forscher für die Mühe der oft nicht einfach auszuführenden Versuche belohnt wird. Insgesamt kann das Buch, das übrigens mit einem Minimum an mathematischem Rüstzeug auskommt, als Einführung in die Physik der tiefen Temperaturen durchaus empfohlen werden. *Clusius.*

H. Brückner, Gastafeln, physikalische, thermodynamische und brenntechnische Eigenschaften der Gase und sonstigen Brennstoffe. München und Berlin: R. Oldenbourg 1937. 152 S. Geb. 12 RM.

In den vorliegenden Gastafeln, die als Sonderveröffentlichung zum „Handbuch der Gasindustrie“ gehören, findet man alle Rechnungsgrundlagen aus sämtlichen Gebieten der Gastechnik so vollständig wie möglich zusammengestellt. Dazu zählen an erster Stelle Tafeln über die physikalischen Eigenschaften, wie die Dichte der Gase und Dämpfe samt den passenden Reduktionstafeln für Druck und Temperatur, die Kompressibilität von Flüssigkeiten, die Löslichkeit, das Diffusionsvermögen und die Zähigkeit der Gase. Der zweite Teil enthält vorwiegend thermodynamische Größen, wobei der Joule-Thomson-Effekt, die thermische Ausdehnung, die Sättigungsdrucke, die spezifischen Wärmen, die Wärmeübertragung, die Zustandsgleichung der Gase, die kritischen Erscheinungen, die Dissoziation, sowie die Verdampfungs- und Bildungswärme berücksichtigt werden. Schließlich finden sich

noch die brenntechnischen Eigenschaften, Heizwert, Zündtemperaturen, Flammpunkte und Zündgeschwindigkeiten übersichtlich zusammengestellt. Den Beschluß bilden eine Reihe von Hilfstafeln, die die Einheiten der technischen und physikalischen Maßsysteme in Beziehung bringen und die Umrechnung der altertümlichen, angelsächsischen Maßsysteme auf das Dezimalsystem erleichtern.

Das Tafelwerk berücksichtigt auch eine Reihe von festen und flüssigen Stoffeigenschaften, die für den Gas- und Feuerungstechniker bedeutungsvoll sind. Der Gebrauch der Tafeln wird durch kurze, einführende Bemerkungen klar gemacht. Insgesamt kann das Büchlein auch den wissenschaftlich eingestellten physikalischen Chemiker wertvolle Kenntnisse und Hinweise übermitteln, zumal der reiche Inhalt in gedrängter Form mehr bietet, als der einfache Titel zunächst erwarten läßt.

Clusius.

Richard Berg, Die analytische Verwendung von *o*-Oxychinolin („Oxin") und seine Derivate. 2. umgearbeitete und erweiterte Aufl. von „Das *o*-Oxychinolin" (Oxin). „Die chemische Analyse", herausgegeben von Prof. Dr. W. Böttger. Stuttgart: Ferdinand Enke 1938. Bd. XXXIV. 125 S. 2 Abb. im Text, 9 Tabellen. Geh. 11.— RM, Lwd. 12.40 RM.

Die Einführung des „Oxin" in die analytische Chemie ist aufs engste an den Namen R. Berg geknüpft. So war auch niemand berufener als er, eine erste Monographie über dieses neue und vielseitige Reagens abzufassen, nachdem es eine etwa siebenjährige Entwicklungs- und Bewährungszeit erfolgreich zurückgelegt hatte. Die erste, unter dem Titel: Das *o*-Oxychinolin („Oxin") 1935 erschienene Auflage konnte, nachdem in einem kurzen „Allgemeinen Teil" die theoretische und grundlegende Seite der Verwendung des Oxins und seiner Halogenderivate in der Analytik vorausgeschickt wurde, in dem den Hauptraum des Buches einnehmenden „Speziellen Teil" neben einigen qualitativen Mikroreaktionen nach dem damaligen Stand der Oxinmethode die ausführlichen Arbeitsanweisungen zur Bestimmung und Trennung von 25 Elementen in der Makro- und Mikroanalyse behandeln.

In der Zwischenzeit haben die Oxinmethoden eine solche Verbreitung in der Praxis und zugleich weitere wissenschaftliche Durcharbeitung erfahren, daß in der im vorigen Jahre gefolgten zweiten Auflage die Anwendungsfälle von 25 auf 31 zu vervollständigen und überdies eine Reihe großenteils in Laboratorien der Technik gewonnener Arbeitsvorschriften zur Bestimmung der Bestandteile von Gesteinen, Legierungen und anderen zusammengesetzten Natur- und Kunstprodukten aufzunehmen waren, welchen Neuerungen ein Zuwachs von 45 Originalabhandlungen zur Oxinliteratur entspricht. In seiner gegenwärtigen Gestalt soll das Buch, wie es der Verfasser im Vorwort wünscht, nicht nur dem Analytiker ausgereifte und handgerechte Verfahren bereitstellen, sondern zugleich zu weiterer Forschungsarbeit auf dem noch entfernt nicht erschöpften Gebiet der Oxin-Komplexverbindungen anregen.

Für den mit den Oxinmethoden noch wenig vertrauten Leser sei kurz bemerkt, daß sich diese großenteils auf die Bildung „innerer Komplexsalze" des *o*-Oxychinolins mit Kationen gründen, wobei die Löslichkeit der Oxinatfällungen wesentlich vom p_H des Fällungssystems abhängt, zum Teil aber auch — z. B. bei der Bestimmung von Säuren — von „Anlagerungsverbindungen" zwischen diesen und den amphoteren Chinolinderivaten Gebrauch machen. Die kristallinen, gut filtrier-

baren Reaktionsprodukte stellen, sofern sie nicht unter geeigneten Maßnahmen auf die Metalloxyde verglüht werden, meistens bei entsprechender Trocknung bereits brauchbare Wägungsformen dar, denen überdies ihr hohes Formelgewicht zugute kommt, — eignen sich aber auch zur (direkten oder indirekten) bromometrischen Titration, wohinzu sich in der Mikroanalyse noch colorimetrische Verfahren gesellen.

Auch bei der Würdigung dieses Bandes der so wertvollen, von W. Böttger geleiteten Monographiensammlung: Die chemische Analyse muß angelegentlich der Initiative und der steten stillen Mitarbeit des verdienstvollen Herausgebers gedacht werden. *Heinrich Menzel.*

W. W. Lepeschkin, Kolloidchemie des Protoplasmas. 2. Aufl. 234 Seiten und 29 Abbildungen. Wissenschaftl. Forschungsberichte, Naturwiss. Reihe. Herausgegeben von Dr. R. E. Liesegang. Bd. 47. Dresden: Verlag Theodor Steinkopff 1938. 19 RM.

In dem Buche wird eine große Menge von Literaturdaten über den physikalischen Zustand des Protoplasmas, über seine Zustandsänderungen, über die Vorgänge in der lebenden Zelle bei Einwirkung von physikalischen oder chemischen Faktoren und bei physiologischen Prozessen, wie bei der Zellteilung, der Befruchtung und dem Zellaltern, über das Wesen der Narkose und all die Faktoren, welche tiefgreifende Alterationen der lebenden Substanz verursachen, zusammengetragen und besprochen. Gegenüber der ersten Auflage des Buches, die noch nicht in dieser Reihe der Berichte erschienen war, ist der Inhalt der vorliegenden Ausgabe stark erweitert und in mancher Hinsicht auch verbessert worden.

Das Buch hat zum Teil das Gepräge eines Lehrbuches. Trotzdem geht aber der Verfasser nicht darauf aus, erst einmal die Grundlagen der kolloidchemischen Betrachtung des Protoplasmas klarzulegen. So hat der Leser die Empfindung, daß den vielen, oft polemischen Diskussionen über physikalisch-chemische Teilprobleme der Zell- und Histophysiologie vielfach die feste Grundlage fehlt. Dieser Eindruck wird durch die eigenartige Anordnung des Stoffes noch verstärkt. Grundfragen ganz prinzipieller Bedeutung werden z. B. erst im speziellen zweiten Teil angeschnitten und die langen Kapitel über den Aggregatzustand des Protoplasmas werden an erster Stelle gewissermaßen als Einleitung gebracht, bevor die Phänomene der Viscositätsänderungen beschrieben und die sehr verschiedenartigen Umstände, welche solche im Protoplasma herbeiführen können, erörtert werden.

Auch der mit der Materie schon vertraute Leser wird bei der Lektüre des Buches vielerlei Anregungen bekommen, auch schon durch die vielen Hinweise auf neue Publikationen auf dem ganzen Gebiet. Wie allerdings über die Einzelarbeiten referiert wird, muß, wenn man diese kennt, oft lebhaftes Befremden erwecken. Oft werden aus einer interessanten Arbeit nur belanglose Nebensächlichkeiten herausgegriffen und womöglich auch noch in einem andern Rahmen verwendet, und ganz entscheidende Gegenargumente werden vielfach gar nicht berücksichtigt. Hierauf dürfte es auch zurückzuführen sein, daß der Verfasser in manchen Fragen, welche die Zellpermeabilität und die Zustandsänderungen des Protoplasmas bei der Befruchtung der Eizelle betreffen, zu Ansichten kommt, die von anderen Autoren auf das Entschiedenste abgelehnt werden. *Josef Spek.*

E. Fermi, Moleküle und Kristalle. Autorisierte Übersetzung von Michael Schön und Karl Birus. VII, 234 S. 55 Abb. im Text. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1938. Geh. 18.50 RM., geb. 20.— RM.

Das Buch behandelt den atomaren Aufbau der Moleküle und Kristalle auf Grund unserer heutigen Kenntnisse. Die theoretischen Grundlagen sind bewußt in den Vordergrund gestellt, dabei aber in einer Form behandelt, die auch dem Experimentator zusagen dürfte. Der Inhalt umfaßt die Grundtatsachen der chemischen Bindung, die Spektren und die damit zusammenhängenden thermischen Eigenschaften zweiatomiger Moleküle und einiges über mehratomige Moleküle. Ferner die geometrischen und physikalischen Eigenschaften der Kristallgitter, und schließlich die Gesetze der Quantenstatistik.

Enrico Fermi hat es verstanden, auf knappem Raum eine vorzügliche Einführung in das behandelte Gebiet zu geben. Er scheut vor der Wiedergabe notwendiger Rechnungen nicht zurück, beschränkt aber ihren Umfang auf ein Mindestmaß. Es ist den Übersetzern sehr zu danken, daß sie den Wert des Buches erkannt und es dem deutschen Leserkreis zugänglich gemacht haben. *Th. Förster.*

Der feste Körper. Vorträge an der Tagung der Physikalischen Gesellschaft Zürich anläßlich der Feier ihres 50jährigen Bestehens. Leipzig: S. Hirzel 1938. VII, 154 S. 30 Abb. im Text. Kart. 7.— RM.

Die folgenden auf der Tagung gehaltenen Vorträge sind in dem Buch zusammengestellt:

P. Niggli: Mineralogische Probleme der Kristallstruktur.
W. L. Bragg: Struktur der Legierungen.
P. Debye: Die quasikristalline Struktur von Flüssigkeiten.
A. Müller: Organische Kristalle mit Kettenmolekülen.
H. Mark: Über die Entstehung und Eigenschaften hochpolymerer Festkörper.
H. Staudinger: Über die Entwicklung der makromolekularen Chemie.
A. Sommerfeld: Über den metallischen Zustand, seine spezifische Wärme und Leitfähigkeit.
M. v. Laue: Kossel- und Kikuchi-Linien.

Diese Beiträge einer Reihe der hervorragendsten Vertreter verschiedener wissenschaftlicher Richtungen zu dem gemeinsamen Thema geben dem Leser einen umfassenden Überblick über die neuesten Forschungsergebnisse und regen zu weiterer Zusammenarbeit auf diesem Gebiet an. *Th. Förster.*

B. Eistert, Tautometrie und Mesomerie, Gleichgewicht und „Resonanz". (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von R. Pummerer. Neue Folge, H. 40.) Stuttgart: Ferdinand Enke 1938. 204 S. 2 Abb. im Text. Geh. 14.— RM.

Die große Rolle, die Mesomerieerscheinungen (quantenmechanische „Resonanz"-Effekte) in der organischen Chemie spielen, ist den meisten Chemikern heute noch nicht bekannt. Deswegen ist es sehr zu begrüßen, daß nunmehr mit dem vorliegenden Buch eine Darstellung erschienen ist, die den Chemiker mit Nachdruck auf diese Tatsache aufmerksam macht. Die Verbreitung der Mesomerieerscheinungen ist so allgemein, daß die große Mehrzahl aller organischen Reaktionen irgendwie mit ihnen in Beziehung steht; daher ist die Monographie fast zu

einer Abhandlung über theoretische organische Chemie geworden. Hierin liegt zugleich Vorzug und Schwäche des Buches: Vorzug in Umfang und Mannigfaltigkeit des besprochenen chemischen Erfahrungsmaterials, Schwäche in der den Einzelheiten bisweilen nicht gerecht werdenden zu einseitigen Behandlungsweise. Die Theorie der organischen Verbindungen ist noch nicht soweit entwickelt, wie sie der Verfasser für seine Methode eigentlich brauchte. Neben der von E. Hückel wohlbegründeten Theorie der Doppelbindung und Mesomerie verwendet der Verfasser für seine Argumentationen z. B. die „Oktettheorie" in einer Weise (z. B. „Desintegration" des Oktetts durch Schlüsselatome), die keinesfalls ähnlich gut begründet ist. Zum Teil werden auch besondere Hypothesen eingeführt, wo die Physik schon in anderer Weise eindeutige Auskunft gibt (siehe z. B. Intensität von Absorptionsbanden, S. 175). Trotz großer Bemühungen des Verfassers um eine saubere Nomenklatur scheinen dem Referenten manche Bezeichnungsweisen an entscheidenden Stellen nicht glücklich, z. B. die Gegenüberstellung der 1. protonlockernden Wirkung (durch elektrostatische Effekte), 2. Wirkung als Konjugationspartner (durch „elektromeren" Effekt) (S. 48). In beiden Fällen wird nämlich das Proton gelockert. Nicht glücklich ist auch die Angabe einer Formel für die „Gleichgewichtskonstante" zwischen „Ketonat" und „Enolat" (S. 42, II), nachdem mit Recht überall sonst festgestellt wird, daß es sich bei der Mesomerie nicht um ein Gleichgewicht zwischen zwei Formen handelt. Auf einem offenbaren Mißverständnis beruht auch sicherlich die Kritik des Verfassers an einer Reihe neuerer Deuteriumaustauschversuche, wo er meint, „weil man sich die Ionisierbarkeit bisher nur als Eigenschaft der Enolform vorstellte, hat man Ionisierung und Enolisierung gleichgesetzt" (S. 59). Es ist im Gegenteil in diesen Deuteriumarbeiten, soweit sie den Mechanismus überhaupt diskutieren, stets die direkte Ionisierung der Ketoform angenommen worden. Ionisierung ist um so strenger von Enolisierung zu unterscheiden, je weniger das mesomere Ion der Enolatstruktur nahesteht. Deswegen können aber Ionisierungsgeschwindigkeit und Enolisierungsgeschwindigkeit doch übereinstimmen.

Die Fälle, in denen der Referent dem Verfasser nicht folgen zu können glaubt, ließen sich noch beträchtlich vermehren.

Dies alles aber hindert nicht, daß es sich um ein sehr anregendes Buch handelt. Der Physikochemiker sollte sich nicht an den Schwächen, die es hat, stoßen, sondern sehen, daß er die noch fehlenden Methoden für eine exaktere Inangriffnahme der Aufgabe liefert. *K. F. Bonhoeffer.*

H. Bode und H. Ludwig, Chemisches Praktikum für Mediziner. 2. Aufl. Leipzig und Wien: Franz Deuticke 1938. Kart. 4.— RM.

Die Anlage und die Fassung des Büchleins war, wie in der Besprechung der 1. Auflage hervorgehoben wurde (vgl. Z. physik. Chem. **170** (1934) 160), so glücklich getroffen, daß die neue Auflage nur unwesentlicher Ergänzungen bedurfte. Bezüglich der Einzelheiten kann daher auf das genannte Referat hingewiesen werden.

Fr. Hein.

Neue Bücher.

v. ANGERER, E.: Wissenschaftliche Photographie. Eine Einführung in Theorie und Praxis. 2. Aufl. VII, 211 Seiten mit 102 Abbildungen und 3 Tafeln. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1939.) Geh. 12.— RM., geb. 13.80 RM.

BERGMANN, L.: Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik. 2. Aufl. XII, 358 Seiten mit 225 Bildern. (Berlin: VDI-Verlag G. m. b. H. 1939.) Geb. 25.— RM.

BILTZ, W.: Ausführung qualitativer Analysen. 5. Aufl. X, 180 Seiten mit 14 Figuren im Text und 1 Tafel. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1939.) Geh. 8.50 RM., geb. 9.60 RM.

EVANS, U. R. u. PIETSCH, E.: Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen. XXXIII, 742 Seiten mit 94 Abbildungen im Text. (Berlin: Julius Springer 1939.) Geh. 54.— RM., geb. 56.70 RM.

GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 8. Aufl. Syst.-Nr. 27. Magnesium. Teil B. Lief. 4. 25.— RM. Syst.-Nr. 35. Aluminium. Teil A. Lief. 6. 37.— RM. Syst.-Nr. 68. Platin. Teil B. Lief. 1. 11.— RM. (Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1939.)

HANLE, W.: Künstliche Radioaktivität und ihre kernphysikalischen Grundlagen. VIII, 114 Seiten mit 40 Abbildungen im Text u. 7 farbigen Tafeln. (Jena: Gustav Fischer 1939.) Geh. 12.— RM.

Journal of Research of the National Bureau of Standards. Vol. 21, No. 6. Dezember 1938. 30 Cents. Vol. 22, No. 1. Januar 1939. 30 Cents. United States Department of Commerce, National Bureau of Standards. (Washington: United States Government Printing Office.)

MEYER, JULIUS: Einführung in die Chemie für Studierende technischer Berufe. VIII, 248 Seiten mit 13 Abbildungen. (Leipzig: S. Hirzel 1939.) Geb. 7.80 RM.

MOHLER, H.: Beziehungen der Chemie zum neuen Weltnild der Physik. 27 Seiten mit 5 Abbildungen im Text. (Jena: Gustav Fischer 1939.) Geh. 1.20 RM.

Rensselaer Polytechnic Institute Bulletin. Vol. 38, Nr. 1. März 1939. Troy, N.Y.

The National Physical Laboratory, Report for the Year 1938. Department of Scientific and Industrial Research. (London: His Majesty's Stationery Office 1939.) 2 s 6 d net.

VOLMER, M.: Kinetik der Phasenbildung. (Die chemische Reaktion. Herausgegeben von K. F. BONHOEFFER. Band IV.) XII, 220 Seiten mit 61 Abbildungen und 15 Tabellen im Text. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1939.) Geh. 20.— RM., geb. 21.— RM.

Zeiss-Nachrichten. 2. Folge, Heft 10. April 1939. (Jena: Kommissionsverlag Gustav Fischer.) Pro Heft 75 Pfg.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. I. Vj. 39. 1200.